

Zur Wechselwirkung von Ionentransport und Mikrostruktur in inneren Grenzflächen

Untersuchungen an oxidischen Dünnschichten

Habilitationsschrift

Dem Fachbereich 08,
Chemie und Biologie der Justus-Liebig-Universität
vorgelegt von

Dr. rer. nat. Carsten Korte
geboren am 26. 5. 1969 in Langenhagen

Gießen, 12. August 2008

Für Silke und Oliver

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Keramische Funktionsmaterialien	1
2	Ionischer Transport im Festkörpervolumen und -grenzflächen	5
2.1	Stand der Forschung	6
2.1.1	Grenzflächentransport in Metallen und Metalllegierungen	6
2.1.2	Grenzflächentransport in ionischen Materialien	10
2.2	Ionentransport in der Volumenphase	11
2.2.1	Einfache Hopping-Modelle	11
2.2.2	Ionentransport in schottky- und frenkelfehlgeordneten Festkörpern	15
2.3	Ionentransport in Fest-Fest-Grenzflächen	20
2.3.1	Raumladungseffekte	22
2.3.2	Strukturelle Effekte	24
2.3.3	Zusammenfassung — Gültigkeit der Modellvorstellungen in realen Systemen	47
3	Die gepulste Laserdeposition (PLD) als Methode zur Präparation oxidischer Dünnschichten	51
3.1	Entwicklung der Technik und prinzipieller Aufbau	51
3.2	Der Laserablationsprozess	52
3.2.1	Plasmabildung und -ausbreitung	53
3.2.2	Wechselwirkung des Plasmas mit dem Substrat und Schichtwachstum	57
3.3	Vorteile und Nachteile der gepulsten Laserdeposition	60
3.3.1	Bildung von (Schmelz-)partikeln	61
3.3.2	Variationen des Standardaufbaus	62
4	Ionenleitung in Multischichtstrukturen	65
4.1	Komposite mit ungeordneter Struktur und heterogene Dotierung	65
4.2	Komposite mit geordneter Struktur, Dünnschicht- und Multischichtsysteme	66
4.3	Ionenleitungspfade in einem Multischichtsystem	68
4.3.1	Zwei Leitungspfade: Volumen und Phasengrenzen	68
4.3.2	Drei Leitungspfade: Volumen, Phasengrenzen und Korngrenzen im Ionenleiter	71
4.4	Das System CSZ/Al ₂ O ₃	73

4.4.1	Experimenteller Aufbau, Versuchsführung und Proben- charakterisierung	73
4.4.2	Ergebnisse	76
4.4.3	Diskussion	82
4.5	Das System YSZ/Y ₂ O ₃	89
4.5.1	Experimenteller Aufbau, Versuchsführung und Proben- charakterisierung	89
4.5.2	Ergebnisse	92
4.5.3	Diskussion	100
4.6	Das System YSZ/Lu ₂ O ₃	108
4.6.1	Experimenteller Aufbau, Versuchsführung und Proben- charakterisierung	108
4.6.2	Ergebnisse	110
4.6.3	Diskussion	120
4.7	Ionischer Transport in Phasengrenzen und Grenzflächenstruktur — Diskussion der Ergebnisse aus den Modellexperimenten	128
4.7.1	Modellsysteme mit variierbarer Grenzflächenstruktur . . .	128
4.7.2	Ionische Leitfähigkeit	134
4.7.3	Aktivierungsenergie	137
4.7.4	Zusammenfassung und Ausblick	140
5	Festkörperreaktionen in externen elektrischen Feldern	143
5.1	Degradationsprozesse in mikro- und nanoskaligen Strukturen . .	143
5.2	Das System MgO/MgIn ₂ O ₄ /In ₂ O ₃	144
5.2.1	Lineare Transporttheorie — Feldgetriebene Spinellbildung	144
5.2.2	Experimenteller Aufbau, Versuchsführung und Proben- charakterisierung	152
5.2.3	Ergebnisse	154
5.2.4	Diskussion	169
5.2.5	Zusammenfassung	177
6	Zusammenfassung	181
6.1	Phasengrenzen, Mikrostruktur und ionischer Transport	181
6.2	Korngrenzen und heterogene Festkörperreaktionen in externen elektrischen Feldern	183
A	Elastische Relaxation einer biaxial verspannten Dünnschicht	185
A.1	Das Modellsystem	185
A.2	Dehnungen und Spannungen	187
A.3	Elastische Energie	188
A.4	Erstes Material verformbar, zweites Material mechanisch starr . .	189
A.5	Zwei elastisch verformbare Materialien	190
A.6	Isostatischer Druck	194
B	Stufenversetzungen und Versetzungsnetzwerke	197
B.1	Elastische Energie einer Schrauben- und einer Stufenversetzung .	197
B.2	Isostatischer Druck	200
B.3	Elastische Energie eines quadratischen und eines hexagonalen Versetzungnetzwerkes	201

C Kritische Parameter für die Bildung von Fehlpassungsversetzungen	203
C.1 Fehlpassung, elastische Dehnung und Versetzungsdichte	203
C.2 Erstes Material elastisch verformbar, zweites Material starr . . .	205
C.3 Zwei elastisch verformbare Materialien	210

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Keramische Funktionsmaterialien

In vielen technologisch wichtigen Anwendungen findet man heute keramische Materialien in Form von dünnen Einzelschichten, mehrphasigen Multischichten oder Kompositen. Bei den keramischen Materialien handelt es sich in der Regel um ionische bzw. nichtmetallische Verbindungen wie Metall- und Übergangsmetalloxide, -nitride, Siliziumdioxid und Silikate. In integrierten Schaltungen erfüllen sie die Funktion von Isolationsschichten. In miniaturisierten Kondensatoren und Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (MOSFET) findet man sie als Dielektrikum [1–3]. Strukturierte ferroelektrische Schichten werden als mögliche Speicherelemente (FeRAM) für permanente Speicherbausteine diskutiert [4, 5]. Piezoelektrische Materialien finden Anwendung in mechanischen Aktuatoren. Keramische Dünnschichten sind ebenfalls Bestandteil vieler Anwendungen aus der chemischen und physikalischen Sensorik. In Gassensoren findet man z.B. Schichten halbleitender Oxide und in GMR-, TMR- und SQUID-Magnetfeldsensoren Schichten ferrimagnetischer Oxide und keramischer Hochtemperatursupraleiter [6–10]. In Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) werden spezielle Keramiken mit ionen- und halbleitenden Eigenschaften als gemischtleitende Kathodenmaterialien genutzt [11–13].

Die in vielen der aufgezählten Anwendungen anzutreffenden miniaturisierten Strukturen erhöhen die Bedeutung äußerer und innerer Grenzflächen wie Oberflächen, Korn- und Phasengrenzen in Hinblick auf die Funktionseigenschaften. Die Grenzflächen eines Festkörpers unterscheiden aber sich hinsichtlich der mikroskopischen Struktur und den physikalisch-chemischen Eigenschaften deutlich von der Volumenphase. In vielen experimentellen Untersuchungen an ionischen und metallischen Materialien zeigen sich Grenzflächen als Pfade für schnellen Massen- und Ladungstransport.

In ionischen Materialien ist im Gegensatz zum Volumentransport der Transport entlang von Grenzflächen und seine Abhängigkeit von der Struktur und der lokalen Zusammensetzung erst unzureichend verstanden. Zur Charakterisierung der lokalen Umgebung von Gitteratome und -defekte in einer Grenzfläche sind mehr Parameter nötig als in der Volumenphase. Die meisten in der Literatur verfügbaren experimentellen [14–53] und theoretischen Arbeiten [54–67]

zum Korngrenz- und Phasengrenztransport in ionischen Materialien erklären die besonderen Transporteigenschaften der Grenzflächen mit dem Aufbau von Raumladungszonen, in denen eine Anreicherung oder eine Verarmung von beweglichen Gitterdefekten auftritt.

In metallischen Materialien ist aufgrund der hohen Dichte mobiler Ladungsträger der Aufbau von Raumladungszonen ausgeschlossen. Die besonderen Transporteigenschaften entlang von Metallkorngrenzen werden daher auf die vom Volumen abweichende lokale Gitterstruktur zurückgeführt. Wichtige diskutierte Einflussgrößen sind die lokale Packungsdichte und die Ausbildung von Versetzungsnetzwerken. Im Vergleich zu ionischen Materialien findet man zum Korngrenztransport in Metallen und Metallegierungen deutlich mehr experimentelle [68–79] und theoretische Studien [64, 80–85].

Die Frage, ob und wie weit strukturelle Parameter auch einen Einfluss auf die Transporteigenschaften entlang von Phasen- und Korngrenzen in Systemen aus ionischen Materialien haben, wird deutlich weniger diskutiert. Insbesondere für Systeme aus stark extrinsischen bzw. hochdotierten ionischen Materialien mit kleinen Raumladungszonen ist ein Verhalten analog zu den Systemen aus metallischen Materialien anzunehmen. In dieser Arbeit wird die Frage experimentell und theoretisch untersucht. Für den Fall des schnellen Phasengrenztransports soll herausgefunden werden, ob und welche strukturellen Parameter wie Fehlpasungen, elastische Verspannungen und Versetzungsdichten einen Einfluss haben.

In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen des Ionentransports in kristallinen Festkörpern kurz wiedergegeben und ein qualitatives Modell zum Einfluss der Grenzflächenstruktur auf die Leitfähigkeit parallel zu Grenzflächen aufgestellt. Im Mittelpunkt stehen hierbei die lokale Verspannungen, die von den Grenzflächen ausgehen und deren Wirkung auf die Aktivierungsenergie des ionischen Transports. Das Modell wird für die Grenzfälle einer kohärenten und einer semikohärenten Phasengrenze diskutiert. Es wird dann im Rahmen dieser Arbeit durch experimentelle Untersuchungen an Modellsystemen mit geometrisch definierten Grenzflächen überprüft.

Hierzu werden im Kapitel 4 die experimentellen Untersuchungen zum Einfluss der Grenzflächenmikrostruktur auf die Grenzflächenleitfähigkeit an drei verschiedenen Ionenleiter/Isolator-Multischichtsystemen vorgestellt und zusammen mit aus der Literatur verfügbaren Untersuchungen an Einzelschicht- und Multischichtmodellsystemen diskutiert. Die Multischichtsysteme basieren alle auf dem gleichen Ionenleiter und unterscheiden sich hinsichtlich der Fehlpassung, Grenzflächenverspannung und -struktur.

Grenzflächen spielen Aufgrund des schnellen Transports aber auch eine besondere Rolle bei Degradationsprozessen. Lokaler schneller Transport entlang von Grenzflächen beschleunigt die lokale Reaktionsgeschwindigkeit und ist somit für die Morphologieausbildung der Produktphase verantwortlich.

Die bereits angesprochenen Dielektrika, Ferroelektrika, Isolatoren oder die gemischt leitenden Kathodenmaterialien in Hochtemperaturbrennstoffzellen werden im Betrieb neben erhöhten Temperaturen auch großen elektrischen Feldern ausgesetzt. Der durch das elektrische Feld beschleunigte Transport in Grenzflächen kann die Geschwindigkeit einer Festkörperreaktionen zwischen den potentiellen Reaktionspartnern weiter vergrößern und so zu einem unerwartet schnellen Ausfall technischer Bauteile führen. Das Ausmass der Wirkung auf die lokale Reaktionskinetik sollte entsprechend den vorangehenden Überlegun-

gen von den Korngrenzleitfähigkeiten und damit direkt von den Korngrenzstrukturen abhängen.

Zur Wirkung elektrischer Felder auf die lokale Reaktionskinetik und damit zur Stabilität von Mikrostrukturen unter derartigen Einsatzbedingungen findet man bislang nur wenige formale und experimentelle Arbeiten. Ein tiefergehendes Verständnis dieser auch durch Grenzflächenleitung verursachten Phänomene ist aus Sicht der Grundlagenforschung und der angewandten Materialwissenschaften wünschenswert.

Im Kapitel 5 werden Untersuchungen zum Einfluss der Mikrostruktur auf die lokale Reaktionskinetik und damit auf die Morphologie der Reaktionsfronten in einem System demonstriert, in dem elektrischer Transport und Reaktion gekoppelt sind. Die lokale Reaktionskinetik wird in dem hier untersuchten spinellbildenden System bei Vorliegen eines externen elektrischen Feldes überwiegend von den Überföhrungszahlen der Kationen in den Korngrenzen der Produktphase bestimmt. Die Überföhrungszahlen in den Korngrenzen unterscheiden sich erheblich von denen in der Volumenphase.

Beide vorgestellten experimentellen Studien sollen die besonderen Transporteigenschaften innerer Grenzflächen und deren systematische Abhängigkeit von der Grenzflächenstruktur aufzeigen. Die im Rahmen dieser Arbeit beantworteten und noch verbleibenden offenen Fragen sowie die weitere Zielsetzung für zukünftige Untersuchungen werden im letzten Kapitel 6 diskutiert.

Für alle Untersuchungen ist die Präparation geometrisch definierter Grenzflächen aus keramischen Materialien eine notwendige Voraussetzung. Eine vielseitige Technik zur Herstellung gut kristallisierter und epitaktisch gewachsener Dünnschichten ist die gepulste Laserdeposition (PLD). Da diese Bedampfungsmethode eine zentrale Technik bei der Herstellung aller in den hier vorgestellten Untersuchungen verwendeten Modellsysteme ist, wird diese im Kapitel 3 dieser Arbeit gesondert vorgestellt.

Kapitel 2

Ionischer Transport im Festkörpervolumen und -grenzflächen

Der atomare Transport in der Volumenphase ist seit den Arbeiten von Jost, Wagner und Schottky ausführlich in der Literatur behandelt worden [86–88]. Die einfachsten mikroskopischen Beschreibungen basieren auf Sprungmodellen, in denen der thermisch aktivierte Sprung eines isolierten Gitterdefekts in einem idealen Gitter betrachtet wird [89–93]. Verfeinerte Modelle — wie z.B. von Lidiard — berücksichtigen, dass die Sprungfrequenz eines Gitterdefekts auch von dessen individueller Umgebung abhängt [91, 94]. Weiterführend kann man Transportprozesse in Festkörpern auch mit molekulardynamischen Ansätzen beschreiben. Im Abschnitt 2.2 dieses Kapitels wird zunächst das einfache Sprungmodell zur Ionenleitung und Diffusion in Festkörpern zusammengefasst, da die Ergebnisse für weitergehende Überlegungen in den darauf folgenden Abschnitten benötigt werden.

Der atomare Transport in Grenzflächen ist im Vergleich zur Volumenphase deutlich weniger gut verstanden. In inneren wie auch an äußeren Grenzflächen (z.B. Oberflächen) findet man in der Regel lokale Transporteigenschaften, wie z.B. ionische Partialleitfähigkeiten oder Diffusionskoeffizienten, die deutlich von den Volumeneigenschaften abweichen.

Der Masse- und Stofftransport über Kristallitgrenzen hinweg, d.h. senkrecht zu einer Grenzfläche, ist gegenüber dem Volumentransport häufig deutlich verlangsamt [17, 18, 27, 32, 33, 37, 43, 46, 47, 50, 53]. Grenzflächen zwischen zwei Kristalliten oder Phasen stellen oft Barrieren für den atomaren Transport dar. Im Gegensatz dazu findet man parallel zu einer Grenzfläche in der Regel einen viel schnelleren atomaren Transport als in der Volumenphase. Die lokalen Diffusionskoeffizienten oder Partialleitfähigkeiten sind deutlich vergrößert [27, 71, 72, 95–101]. Grenzflächen zeigen in diesem Sinne hochgradig anisotrope Transporteigenschaften [102]. Im folgenden Abschnitt 2.1 dieses Kapitels wird kurz der Erkenntnisstand zum Grenzflächentransport in metallischen und ionischen Festkörpern zusammengefasst.

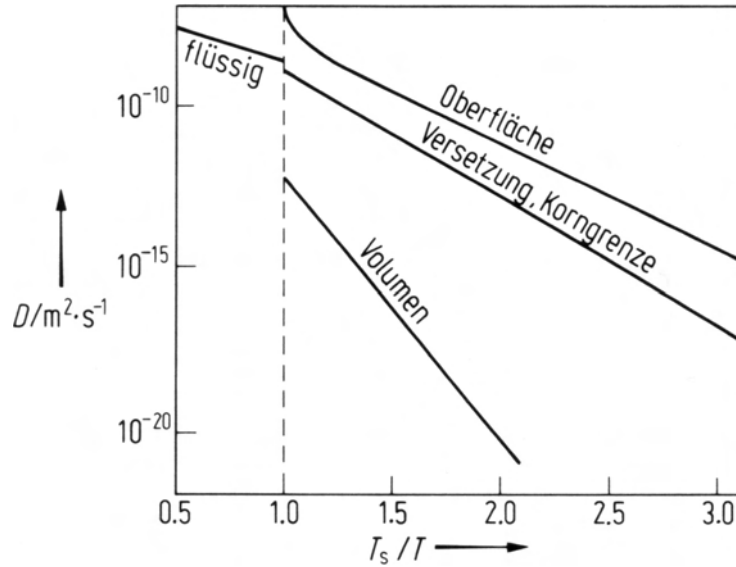


Abbildung 2.1: Selbstdiffusionskoeffizienten D für Volumen-, Korngrenz- und Oberflächendiffusion von fcc-Metallen in einer generalisierten Darstellung als Funktion der auf den Schmelzpunkt T_S normierten reziproken Temperatur, T_S/T . Abbildung nach Gust et al. [72] und Bergmann/Schäfer [103].

2.1 Stand der Forschung

2.1.1 Grenzflächentransport in Metallen und Metalllegierungen

Für metallische Werkstoffe findet man vergleichsweise viele experimentelle Arbeiten zum Thema Korngrenz- und Phasengrenzdiffusion, wie z.B. [68–79]. Die Diffusionsuntersuchungen sind in der Regel an Bikristallen mit definierter Grenzflächengeometrie durchgeführt worden. Umfangreiche Übersichtsarbeiten und theoretische Behandlungen findet man unter anderen bei LeClaire, Peterson, Sutton, Sørensen, Mishin und Herzig [64, 80–85]. Viele Studien stammen bereits aus den 1960er und 1970er Jahren.

Die Aktivierungsenergien für den Transport entlang Korngrenzen $E_{a,int}$ und entlang Oberflächen $E_{a,surf}$ ist in Metallen etwa um den Faktor 0,4 bis 0,6 kleiner als die Aktivierungsenergie $E_{a,vol}$ für den Transport im Volumen:

$$E_{a,vol} \gg E_{a,int}, E_{a,surf} \quad (2.1)$$

Die Selbstdiffusionskoeffizienten für den Transport in Korngrenzen liegen mehrere Größenordnungen (4 bis 6) über denen für den Volumentransport (Abbildung 2.1). In Metallen findet man eine empirische Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie $E_{a,int}$ für den Korngrenztransport mit der Schmelztemperatur T_S [70]. Für die verschiedenen Strukturtypen (fcc, bcc, hfc) findet man für $E_{a,int}$ Werte zwischen $75 T_S \cdot \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ und $98 T_S \cdot \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ [71, 72].

Die besonderen Transporteigenschaften von Korngrenzen in Metallen werden in der Literatur mit der Grenzflächenstruktur erklärt. Im Grenzflächenbereich

entsteht ein Übergangsbereich mit einer vom Volumen unterschiedlichen Struktur (Abbildung 2.2). Die Grenzflächenstruktur in einer Korngrenze hängt von der kristallographischen Orientierung der aneinandergrenzenden Kristallite bzw. vom Verkipfungswinkel θ zwischen den niedrig indizierten Netzebenen in der Grenzfläche ab [92]. Abhängig vom Verkipfungswinkel θ findet man dort in einer regelmäßigen Anordnung Versetzungen, Bereiche mit verringerter Packungsdichte oder strukturelle Leerstellen. Die schnellen Transportprozesse laufen in Metallkorngrenzen in diesen weniger dicht gepackten Übergangsbereichen über Leerstellenmechanismen ab.

Für kleine Verkipfungswinkel θ entstehen sogenannte Kleinwinkelkorngrenzen, die man als eine regelmäßige Anordnung von Versetzungslinien ansehen kann (Abbildung 2.2). Der Burgers-Vektor \vec{b} der Versetzungen steht senkrecht auf der Korngrenze:

$$\frac{|\vec{b}|}{D} = 2 \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.2)$$

Der Abstand zwischen den Versetzungen ist D . Entlang der Versetzungslinien findet schneller Transport statt ("pipe diffusion"). Der Diffusionskoeffizient der Kleinwinkelkorngrenzen setzt sich daher aus dem Diffusionskoeffizient D_{vol} des Volumenmaterials und dem erhöhten Diffusionskoeffizienten D_{vol} der Versetzungslinien zusammen, gewichtet über den Volumenanteil f_{dis} der Versetzungen:

$$D_{\text{int}} = (1 - f_{\text{dis}})D_{\text{vol}} + f_{\text{dis}}D_{\text{dis}} \approx f_{\text{dis}}D_{\text{dis}} \quad (2.3)$$

Das entspricht einer Parallelschaltung der Transportpfade entlang der einzelnen Versetzungslinien. Der schnelle Transport findet in erster Näherung innerhalb des Versetzungskerns mit dem Radius r_0 statt. Die Ausdehnung des Korngrenzbereiches in dem der schnelle Transport stattfindet wird mit δ bezeichnet und kann daher gleich $2r_0$ gesetzt werden. Der Volumenanteil f_{dis} der Versetzungen an der Kleinwinkelkorngrenzen ist entsprechend Gleichung (2.2) vom Sinus des halben Winkels θ abhängig:

$$f_{\text{dis}} = \frac{\pi r_0^2}{2r_0 D} = \frac{\pi r_0}{|\vec{b}|} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.4)$$

Die Transportkoeffizienten entlang einer Kleinwinkelkorngrenze steigen daher ebenfalls linear mit $\sin \frac{\theta}{2}$ oder für kleine Verkipfungen annähernd linear mit θ an. Dies wird z.B. von Li et al. für die Diffusion von Chrom entlang von (011)-Kippkorngrenzen in Niob-Bikristallen bestätigt [75]:

$$D_{\text{int}} = D_{\text{dis}} \frac{\pi r_0}{|\vec{b}|} \sin \frac{\theta}{2} \approx D_{\text{dis}} \frac{\pi r_0}{|\vec{b}|} \frac{\theta}{2} \quad (2.5)$$

Die Aktivierungsenergie für den Transport entlang von Kleinwinkelkorngrenzen ist unabhängig vom Verkipfungswinkel θ , wenn der Transport nahezu ausschließlich entlang der Versetzungslinien erfolgt. Sie sollte der Aktivierungsenergie für den Transport entlang von Versetzungslinien gleichen. Mit θ variiert bei Kleinwinkelkorngrenzen der präexponentielle Faktor, da sich nur die Dichte der Transportpfade verändert.

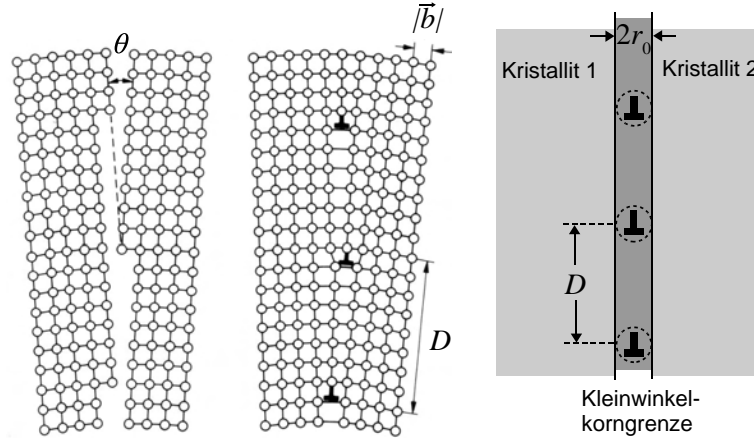


Abbildung 2.2: Erzeugung einer symmetrischen Kleinwinkelkippkorngrenze durch Verbinden von zwei im Winkel θ gegeneinander verkippten Einzelkristalliten. Die Korngrenze besteht aus parallelen Stufenversetzungen im Abstand D . Die Breite der Korngrenze entspricht den doppelten Radius $2r_0$ der Versetzungskernbereiche.

Im Falle von sogenannten Großwinkelkorngrenzen erreichen die Diffusionskoeffizienten für den Grenzflächentransport bei weiter ansteigenden Verkippfungswinkeln schließlich einen Maximalwert. Korngrenzdiffusion in Großwinkelkorngrenzen kann mit korrelierten Sprungprozessen in einem (quasi-)2D-System beschrieben werden [82, 84]. Die verschiedenen Gitterlagen haben unterschiedliche Sprungfrequenzen und Bindungsenergien für die Punktdefekte.

Bei bestimmten Verkippfungswinkeln θ treten Minima für die Transportkoeffizienten [68, 69, 77, 79] und Maxima für die Migrationsenthalpie bzw. Aktivierungsenergie auf [74]. Als Beispiel ist in Abbildung 2.3 der Korngrenzdiffusionskoeffizient D_{int} von Zink entlang einer (011)-Kippkorngrenze in Aluminium-Bikristallen nach Herbeuval et al. [68] und Klugkist et al. [79] dargestellt. Die Minima korrelieren mit der winkelabhängigen Ausbildung von Koinzidenzstrukturen in der Grenzflächen, die wie die unverkippte Grenzfläche eine hohe Packungsdichte aufweisen. Die Grenzflächen mit minimaler Grenzflächendiffusion weisen besonders niedrige Σ -Werte auf (\sim reziproke Dichte koinzidenter Gitterpunkte). Für das Beispiel einer (110)-Kippkorngrenze in Aluminium ist das bei $\Sigma = 3, 9$ und 11 der Fall.

Dem Korngrenzdiffusionskoeffizienten ist in Abbildung 2.3 die Orientierungsabhängigkeit der Grenzflächenenergie γ_{int} aus Hasson et al. gegenübergestellt [104]. Die Variation der Korngrenzdiffusionskoeffizienten mit dem Verkippfungswinkel θ entspricht der Variation der Grenzflächenenergie γ_{int} . Nach Borisov ist die Grenzflächenenergie direkt mit der Differenz der freien Migrationsenthalpien für das Volumen und für die jeweilige Grenzfläche verknüpft [105–107]:

$$\gamma_{\text{int}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta G_{\text{m,vol}} - \Delta G_{\text{m,int}}}{a^2 N_0} \quad (2.6)$$

Hierbei ist a der mittlere Gitterabstand und $1/a^2 N_0$ die Flächendichte der Atome in der Grenzfläche (N_0 : Avogadro-Konstante). Der Faktor $1/2$ berücksich-

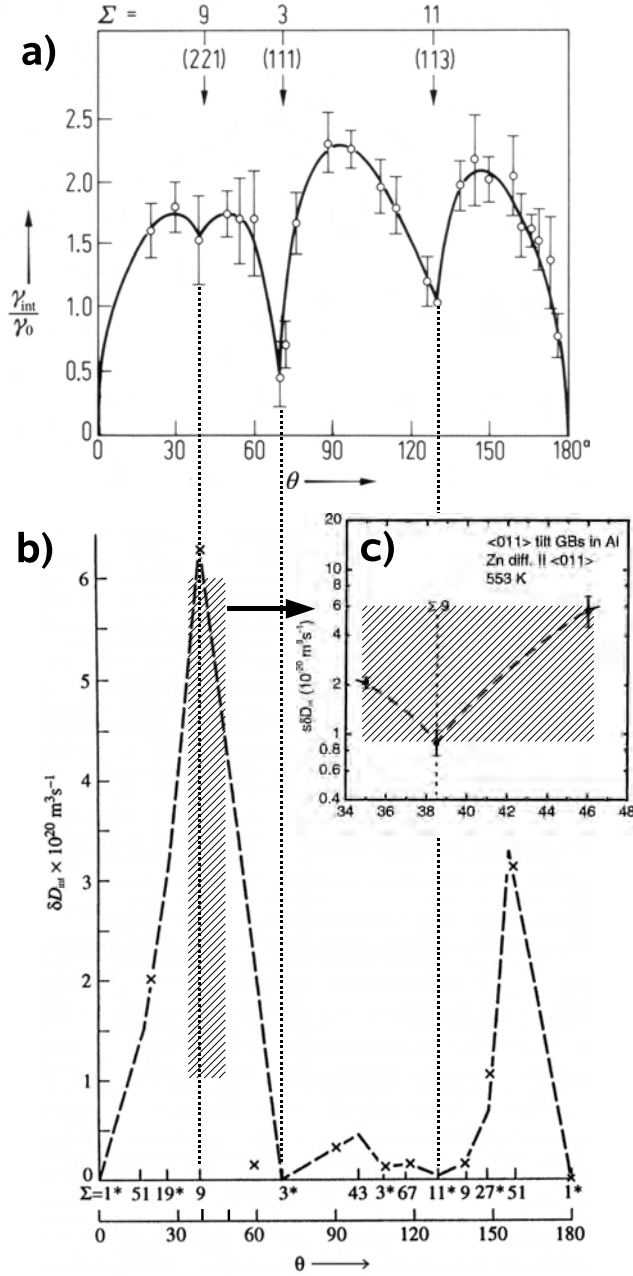


Abbildung 2.3: Orientierungsabhängigkeit a) der Grenzflächenenergie γ_{int} und b) und c) des Korngrenzdifusionskoeffizienten D_{int} von Zn für eine (011)-Kippkorngrenze in Aluminium. Der Korngrenzdifusionskoeffizient wurde b) bei 250 °C und c) bei 280 °C gemessen. Abbildungen aus Bergmann/Schäfer [103] nach Hasson et al. [104], aus Sutton/Baluffi [83] nach Herbeuval et al. [68] und aus Klugkist et al. [79].

tigt, dass sich die Grenzflächenenergie auf beide aneinandergrenzende Kristallite aufteilt. Wenn die präexponentiellen Faktoren für den Grenzflächentransport und dem Volumentransport ähnlich groß sind kann man schreiben:

$$\gamma_{\text{int}} = \frac{1}{2} \frac{kT}{a^2} \ln \frac{D_{\text{int}}}{D_{\text{vol}}} \quad (2.7)$$

Grenzflächen, die ein lokales Minimum der Grenzflächenenergie aufweisen, besitzen auch einen minimalen Diffusionskoeffizienten für den Grenzflächentransport. Ein (lokales) Minimum der Grenzflächenenergie erhält man wenn sich hochgeordnete Strukturen ausbilden, die für Diffusionsprozesse nur wenig freies Volumen wie Leerstellen und Bereiche mit geringer Packungsdichte bereitstellen. Grenzflächen mit großer Grenzflächenenergie erhält man, wenn sich nur wenig geordnete Strukturen mit geringer Packungsdichte ausbilden können. Letztere korrelieren wieder mit einem Maximum für den Grenzflächendiffusionskoeffizienten.

2.1.2 Grenzflächentransport in ionischen Materialien

Zum Thema Korngrenztransport in keramischen bzw. ionischen Materialien findet man die meisten Untersuchungen an Systemen mit statistisch orientierten Korngrenzen wie (poly-)mikrokristallinen Materialien und nanokristallinen Materialien [17, 18, 27, 31–33, 37, 43, 50, 53, 95, 97–101]. Weit weniger experimentelle Arbeiten, auch verglichen mit der Zahl von Studien an metallischen Materialien, findet man an Systeme mit definierter Grenzflächengeometrie und -orientierung wie z.B. an Bikristallen [46, 96, 108].

Ähnlich verhält es sich mit der Zahl der Studien zum Thema Phasengrenztransport in Systemen aus zwei ionenleitenden Materialien oder einen ionenleitenden und einen isolierenden Material. Die meisten experimentellen Studien findet man wieder an ungeordneten Kompositen mit statistisch orientierten Phasengrenzen [14–16, 20–25]. Die Zahl der Untersuchungen an Schichtsystemen mit definierter Geometrie und Orientierung ist deutlich kleiner [19, 26, 28–30, 34–36, 38–42, 44, 45, 48, 49, 51, 52]. Wichtige Übersichts- und Theoriarbeiten zum Grenzflächentransport in ionischen Materialien sind von Atkinson, Mishin, Jiang, Maier, Guo, Tuller, Knauth und Harding geschrieben worden [47, 54–67].

Viele experimentelle Arbeiten zum Korngrenztransport befassen sich mit Sinterprozessen in Keramiken, Hochtemperaturdegradation und dem Phänomen des Hochtemperaturkriechens. Untersuchungen zum Phasengrenztransport ungeordneten Kompositen findet man seit Mitte der 1970er Jahre. Seit den 1990er Jahren findet man vermehrt Studien an Dünnschichtsystemen. Die Untersuchung des diffusiven Transport in Korn- und Phasengrenzen ionischer und keramischer Materialien wird durch Segregationsprozesse und der Ausscheidung von einer zweiten bzw. dritten Phase in den Grenzflächen erschwert. Derartige Prozesse sind experimentell schwer zu kontrollieren und überlagern die eigentlichen intrinsischen Effekte auf den Grenzflächentransport.

Für die Korngrenzdiffusion findet man in ionischen Systemen eine vergleichbare Erniedrigung der Aktivierungsenergie wie in metallischen Systemen [54, 95]. Die Aktivierungsenergie für die Korngrenzdiffusion ist etwa um einen Faktor 0,6 bis 0,7 gegenüber der Aktivierungsenergie für die Volumendiffusion kleiner.

In der Literatur werden die besonderen Transporteigenschaften von Grenzflächen in ionischen Materialien werden zum einen einer erhöhten Konzentration von Leerstellen bzw. einer erniedrigten Packungsdichte und zum anderen Raumladungseffekten zugeschrieben. Für Transportprozesse entlang von Phasengrenzen werden überwiegend die Raumladungsmodelle diskutiert [55, 57, 59–62, 65, 109]. Für die Korngrenzdiffusion werden auch strukturelle Einflussgrößen diskutiert [54, 56, 64, 66].

An Phasengrenzen ionischer Materialien sollten aber strukturelle Effekte ebenso eine wichtige Rolle spielen. Wenn an einer Grenzfläche zwei feste kristalline Phase ineinander übergehenden, führt dies bei Vorliegen unterschiedlicher Symmetrien und Netzebenenabstände zu elastischen Verspannungen und Fehlpassungsversetzungen. In dem zweiten Abschnitt 2.3 dieses Kapitels wird daher der Transport entlang von Phasengrenzen in ionischen Materialien weiter im Detail diskutiert. Zunächst werden zum Vergleich die Grundüberlegungen und die Limitierungen des Raumladungsmodell zusammengefasst. In diesem Abschnitt werden dann die denkbaren strukturellen Einflüsse auf den Grenzflächen-transport für kohärente, semikohärente und inkohärente Phasengrenzen diskutiert. Es wird ein einfaches Modell zur Beschreibung der Grenzflächen-transporteigenschaften aufgestellt, in dem die Transporteigenschaften ebenfalls mit der Grenzflächenstruktur verknüpft werden.

Die durch die Gitterfehlpassung verursachten elastischen Spannungsfelder reichen ausgehend von der Grenzfläche in das angrenzende Volumen hinein. Wie Lee et al. für das System AgI/Al₂O₃ gezeigt haben kann die zusätzliche Spannungsenergie auch zur Stabilisierung einer weiteren polymorphen Phase im Grenzflächenbereich führen [21, 22]. Eine andere polymorphe Phase hat verglichen mit den ursprünglichen Phasen unterschiedliche Transporteigenschaften. Je nach dem, ob der ionische Transport in der Grenzflächenphase schneller oder langsamer als im Volumen ist, werden sich hochleitende oder blockierende Phasengrenzen ausbilden.

2.2 Ionentransport in der Volumenphase

2.2.1 Einfache Hopping-Modelle

In einem einfachen Hopping-Modell für den diffusiven und im elektrischen Feld getriebenen Transport von Punktdefekten wie Leerstellen oder Zwischengitteratomen wird angenommen, dass sich diese mittels thermisch aktivierter Sprünge unkorreliert von einem Gitterplatz zum nächsten bewegen. In einer allgemeinen binären ionischen Verbindung A_nX_m können prinzipiell die Leerstellen V_A und V_X und die Zwischengitterdefekte A_i und X_i auftreten. Die Gesamtzahl der Sprungprozesse eines Punktdefekts *i* pro Zeit- und Volumeneinheit hängt nur von der Temperatur und der Defektkonzentration ab. Entsprechend der Theorie des aktivierten Komplexes erhält man für die Sprungfrequenz ω_i eines einzelnen Punktdefektes *i* folgenden Exponentialausdruck:

$$\omega_i = \omega_{0,i} \exp\left(-\frac{\Delta G_{m,i}}{RT}\right) = \omega_{0,i} \exp\left(\frac{\Delta S_{m,i}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{m,i}}{RT}\right) \quad (2.8)$$

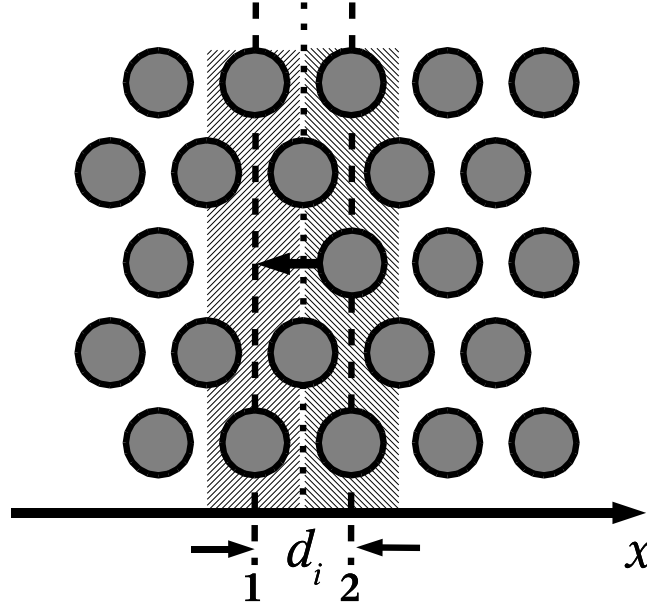


Abbildung 2.4: Bewegung einer Leerstelle (Punktdefekt i) von Gitterebene 1 durch den Sprung eines Atoms (Ions) zu der gegenüberliegenden Gitterebene 2 in einer dichtest gepackten Ebene. Die Sprungdistanz ist d . Die betrachteten Gitterebenen sind schraffiert.

Hier ist $\Delta G_{m,i}$ die freie Migrationsenthalpie, $\Delta S_{m,i}$ die Migrationsentropie bzw. $\Delta H_{m,i}$ die Migrationsenthalpie des Sprungprozesses¹. Die Versuchsfrequenz $\omega_{0,i}$ ist in einem Festkörper proportional zur Debye-Frequenz.

Betrachtet man zwei gegenüberliegende Gitterebenen 1 und 2 mit dem Abstand d_i , so hängen die Nettoflüsse von Leerstellen und Zwischengitteratomen zwischen diesen Ebenen von den Differenzen der Sprungereignisse von der einen Ebene zur anderen und umgekehrt ab (siehe Abbildung 2.4 und 2.5):

$$j_i = j_{i,1 \rightarrow 2} - j_{i,2 \rightarrow 1} = \beta_i d_i (c_{i,1} \omega_{i,1} - c_{i,2} \omega_{i,2}) \quad (2.9)$$

$c_{i,1}$ und $c_{i,2}$ sind die Konzentrationen und $\omega_{i,1}$ und $\omega_{i,2}$ sind die Sprungfrequenzen des Punktdefekts i am Ort der Gitterebenen 1 und 2. Der Geometriefaktor β_i gibt den Bruchteil der Sprünge in die "richtige" Richtung, d.h. in Richtung der zweiten Gitterebene an. Für den Fall eines Gitters mit Kochsalzstruktur beträgt β_i für Kationen- und Anionenleerstellen $1/12$ (12 nächste Nachbarn).

Die Sprungfrequenzen $\omega_{i,1}$ und $\omega_{i,2}$ am Ort der Gitterebenen 1 und 2 sind nur für den Fall, dass ausschließlich Konzentrationsgradienten vorliegen, gleich groß und identisch dem in Gleichung 2.8 angegebenen ω_i . Wie in Abbildung 2.6 dargestellt modifiziert ein elektrisches Feld $\vec{E} = -\nabla\phi$ für Defekte mit der Ladungszahl z_i die Potentialbarriere $\Delta G_{m,i}$ in Sprungrichtung. Wenn alle Felder und Gradienten nur entlang der Sprungrichtung wirken (x -Achse), kann das System zur Vereinfachung eindimensional behandelt werden, d.h. $\vec{E} = -d\phi/dx \vec{e}_x$.

¹In einem Festkörper ist $\Delta H_{m,i}$ annähernd gleich der Aktivierungsenergie $E_{a,i}$ aus dem empirischen Arrheniusansatz.

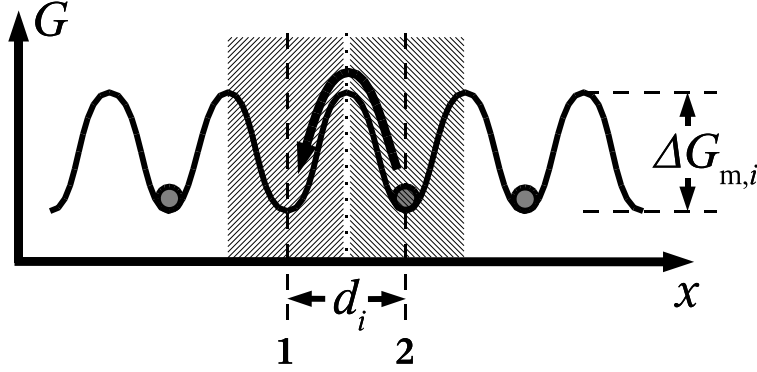


Abbildung 2.5: Potentiallandschaft für die Bewegung einer Leerstelle (Punktdefekt i) durch ein periodisches Gitter. Die betrachteten Gitterebenen 1 und 2 sind schraffiert.

Für den Sprungprozess ausgehend von Gitterebene 1 nach Gitterebene 2 erhält man daher:

$$\omega_{i,1} = \omega_{0,i} \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\Delta G_{m,i} + \frac{d_i}{2} z_i F \frac{d\phi}{dx} \right) \right] \quad (2.10)$$

Für den Sprungprozess ausgehend von Gitterebene 2 nach Gitterebene 1 entsprechend:

$$\omega_{i,2} = \omega_{0,i} \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\Delta G_{m,i} - \frac{d_i}{2} z_i F \frac{d\phi}{dx} \right) \right] \quad (2.11)$$

Bei Vorliegen eines Konzentrationsgradienten ∇c_i erhält man für die Konzentrationen $c_{i,1}$ und $c_{i,2}$ am Ort der Gitterebenen 1 und 2:

$$c_{i,1} = c_i - \frac{d_i}{2} \frac{dc_i}{dx} \quad (2.12)$$

$$c_{i,2} = c_i + \frac{d_i}{2} \frac{dc_i}{dx} \quad (2.13)$$

Hierbei ist c_i die mittlere Konzentration am Ort der beiden Gitterebenen. Unter Annahme eines isothermen Systems ($\nabla T = 0$) erhält man aus Gleichung (2.9), (2.10), (2.11), (2.12) und (2.13):

$$\begin{aligned} j_i &= \beta_i d_i \omega_{0,i} \left[\left(c_i - \frac{d_i}{2} \frac{dc_i}{dx} \right) \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\Delta G_{m,i} + \frac{d_i}{2} z_i F \frac{d\phi}{dx} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \left(c_i + \frac{d_i}{2} \frac{dc_i}{dx} \right) \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\Delta G_{m,i} - \frac{d_i}{2} z_i F \frac{d\phi}{dx} \right) \right] \right] \\ &= -\beta_i d_i \omega_{0,i} e^{-\frac{\Delta G_{m,i}}{RT}} \left[c_{i,1} \left[\exp \left(\frac{d_i}{2} \frac{z_i F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) - \exp \left(-\frac{d_i}{2} \frac{z_i F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{d_i}{2} \frac{dc_i}{dx} \left[\exp \left(\frac{d_i}{2} \frac{z_i F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) + \exp \left(-\frac{d_i}{2} \frac{z_i F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \right] \right] \end{aligned} \quad (2.14)$$

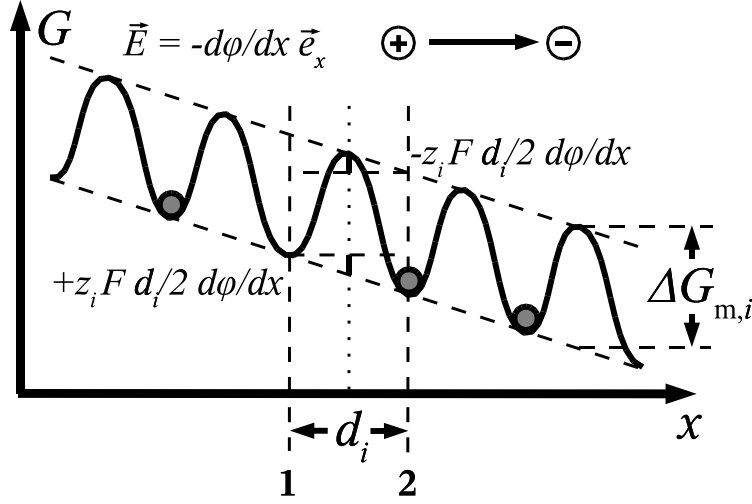


Abbildung 2.6: Potentiallandschaft für die Bewegung einer Leerstelle (Punktdefekts i) mit der Ladung z_i durch ein periodisches Gitter bei Anlegen eines elektrischen Feldes $\vec{E} = -d\phi/dx \vec{e}_x$ in Richtung der x -Achse.

Die Klammerausdrücke mit den Exponentialfunktionen können zu Hyperbelfunktionen zusammengefasst werden:

$$j_i = -\beta_i d_i \omega_{0,i} e^{-\frac{\Delta G_{m,i}}{RT}} \left[2c_{i,1} \sinh \left(\frac{d_i z_i F}{2 RT} \frac{d\phi}{dx} \right) + d \frac{dc_i}{dx} \cosh \left(\frac{d_i z_i F}{2 RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \right] \quad (2.15)$$

Die elektrische Energie $d_i/2 z_i F d\phi/dx$ ist in der Regel deutlich kleiner als RT . Die Hyperbelfunktionen können daher in sehr guter Näherung linearisiert werden²:

$$j_i = -\beta_i d_i^2 \omega_{0,i} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m,i}}{RT} \right) \left[\frac{dc_i}{dx} + c_{i,1} \frac{z_i F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (2.16)$$

Durch Vergleich von Gleichung (2.16) mit den Transportgleichungen (2.17) aus der irreversiblen Thermodynamik und dem 1. Fickschen bzw. Ohmschen Gesetz entsprechend Gleichung (2.18) läßt sich der (diagonale) Transportkoeffizient L_{ii} , die Partialleitfähigkeit σ_i und der Diffusionskoeffizient D_i durch Vergleich ermitteln:

$$\begin{aligned} j_i &= -L_{ii} \frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} = -L_{ii} \frac{d\mu_i}{dx} - z_i F L_{ii} \frac{d\phi}{dx} \\ &= -L_{ii} \frac{RT}{c_i} \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \right)_T \frac{dc_i}{dx} - z_i F L_{ii} \frac{d\phi}{dx} \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$= -D_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \right)_T \frac{dc_i}{dx} - \frac{\sigma_i}{z_i F} \frac{d\phi}{dx} \quad (2.18)$$

²Wenn eine Genauigkeit besser als 1% vorgegeben wird, gelten die Näherungen $\sinh x \approx x$ ab $x < 0,39$ und $\cosh x \approx 1$ ab $x < 0,14$. Für Sprungdistanzen von 3 Å, elektrischen Feldern von 2 V/cm, Temperaturen von 500 °C und einer Ladungszahl von 1 erhält man für $d_i/2 z_i F d\phi/dx$ einen Wert von $2,9 \cdot 10^{-3}$ (typische Werte, z.B. Leitfähigkeitsexperimente an Volumenproben).

$(\partial \ln a_i / \partial \ln c_i)_T$ ist der thermodynamische Faktor, der die Nichtidealität des Systems berücksichtigt. Die Ableitung, entsprechend dem vorgestellten einfachen Hopping-Modell, gilt für nicht miteinander wechselwirkende Teilchen, d.h. für ideale Lösungen mit einem Aktivitätskoeffizienten γ_i der gleich eins oder konstant ist³. In diesem Fall nimmt der thermodynamische Faktor $(\partial \ln a_i / \partial \ln c_i)_T$ den Wert 1 an. Für den Diffusionskoeffizienten D_i des Punktdefekts i ergibt sich dann:

$$D_i = \beta_i d_i^2 \omega_i = \beta_i d_i^2 \omega_{0,i} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m,i}}{RT} \right) \quad (2.19)$$

Die Partialleitfähigkeit σ_i ist:

$$\sigma_i = (z_i F)^2 \frac{D_i c_i}{RT} = \frac{(z_i F)^2}{RT} c_i \beta_i d_i^2 \omega_{0,i} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m,i}}{RT} \right) \quad (2.20)$$

Für den Transportkoeffizienten L_{ii} erhält man:

$$L_{ii} = \frac{D_i c_i}{RT} = \frac{1}{RT} c_i \beta_i d_i^2 \omega_{0,i} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m,i}}{RT} \right) \quad (2.21)$$

2.2.2 Ionentransport in schottky- und frenkelfehlgeordneten Festkörpern

In einem allgemeinen binären ionischen Festkörper $A_n X_m$ mit einer Schottky-Fehlordnung findet man nur Kationenleerstellen $V_A^{z'}$ und Anionenleerstellen $V_X^{z''}$ als bewegliche Majoritätsdefekte:

$$A_A^\times + X_X^\times = V_A^{z'} + V_X^{z''} + AX \quad \text{mit} \quad a_{V_A^{z'}} a_{V_X^{z''}} = k_S \quad (2.22)$$

Im Falle einer Kationenfrenkelfehlordnung sind die beweglichen Majoritätsdefekte Zwischengitterkationen $A_i^{z'}$ und Kationenleerstellen $V_A^{z'}$, bei einer Anionenfrenkelfehlordnung Zwischengitteranionen $X_i^{z''}$ und Anionenleerstellen $V_X^{z''}$:

$$A_A^\times + V_i^\times = A_i^{z'} + V_A^{z'} \quad \text{mit} \quad a_{A_i^{z'}} a_{V_A^{z'}} = k_{F,Kation} \quad (2.23)$$

$$X_X^\times + V_i^\times = X_i^{z''} + V_X^{z''} \quad \text{mit} \quad a_{X_i^{z''}} a_{V_X^{z''}} = k_{F,Anion} \quad (2.24)$$

Hierbei ist a_i die Aktivität des Majoritätsdefekts i . Die Defektaktivitäten a_i sind über die Aktivitätskoeffizienten γ_i mit den Defektkonzentrationen c_i und den auf die Zahl der Formeleinheiten von $A_n X_m$ bezogenen Defektmolenbrüchen x_i verknüpft:

$$a_i = \gamma_i c_i V_m^{A_n X_m} = \gamma_i x_i \quad (2.25)$$

Hierbei ist $V_m^{A_n X_m}$ das Molvolumen der Verbindung $A_n X_m$. Für Systeme die sich ideal erhalten, d.h. mit kleinen Defektkonzentrationen, gilt $a_i \approx c_i V_m^{A_n X_m}$.

Nur der diffusive und der im elektrischen Feld getriebene Transport von A^{z+} -Kationen oder X^{z-} -Anionen ist in einem Experiment messbar. Es kann nicht direkt zwischen den jeweils am Transportprozess beteiligten Punktdefekten i unterschieden werden. Der Transport der A^{z+} -Kationen oder X^{z-} -Anionen

³Mit $a_i = \gamma_i c_i$ erhält man $\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \right)_T = 1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right)_T$

kann mit den eben abgeleiteten Punktdefektgrößen für Leerstellen, $V_A^{z'}$ oder $V_X^{z'}$, bzw. Zwischengitterionen, $A_i^{z'}$ oder $X_i^{z'}$, verknüpft werden. Hierbei muss die in dem Material vorherrschende Fehlordnung berücksichtigt werden. Im Falle der Frenkel-Fehlordnung gilt für die Flüsse:

$$j_{A^{z+}} = j_{A_i^{z'}} - j_{V_A^{z'}} \quad (2.26)$$

$$j_{X^{z-}} = j_{X_i^{z'}} - j_{V_X^{z'}} \quad (2.27)$$

Im Falle einer Schottky-Fehlordnung ist nur die Verknüpfung mit den Leerstellenflüssen $j_{V_A^{z'}}$ und $j_{V_X^{z'}}$ zu berücksichtigen. Die neu eingeführten Flüsse von A^{z+} -Kationen bzw. X^{z-} -Anionen müssen wie die einzelnen Flüsse der Punktdefekte $V_A^{z'}$, $V_X^{z'}$, $A_i^{z'}$ und $X_i^{z'}$ der im Rahmen der irreversiblen Thermodynamik geforderten Invarianz der Entropieproduktion genügen. Unter Annahme eines isothermen Systems ($\nabla T = 0$) und für das Vorherrschen von Kationen- oder Anionentransport muss gelten:

$$T\sigma_S = \sum_i j_i \frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} = j_{A_i^{z'}} \frac{d\tilde{\mu}_{A_i^{z'}}}{dx} + j_{V_A^{z'}} \frac{d\tilde{\mu}_{V_A^{z'}}}{dx} = j_{A^{z+}} \frac{d\tilde{\mu}_{A^{z+}}}{dx} \quad (2.28)$$

$$T\sigma_S = j_{X_i^{z'}} \frac{d\tilde{\mu}_{X_i^{z'}}}{dx} + j_{V_X^{z'}} \frac{d\tilde{\mu}_{V_X^{z'}}}{dx} = j_{X^{z-}} \frac{d\tilde{\mu}_{X^{z-}}}{dx} \quad (2.29)$$

Die auf ein Volumenelement bezogene Entropieproduktion wird mit σ_S bezeichnet. Durch Einsetzen der Gleichungen (2.26) und (2.27) in die Gleichungen (2.28) und (2.29) folgt ein Zusammenhang zwischen den elektrochemischen Potentialgradienten der Punktdefekte und der A^{z+} -Kationen bzw. X^{z-} -Anionen:

$$\frac{d\tilde{\mu}_{A^{z+}}}{dx} \equiv \frac{d\tilde{\mu}_{A_i^{z'}}}{dx} = -\frac{d\tilde{\mu}_{V_A^{z'}}}{dx} \quad (2.30)$$

$$\frac{d\tilde{\mu}_{X^{z-}}}{dx} \equiv \frac{d\tilde{\mu}_{X_i^{z'}}}{dx} = -\frac{d\tilde{\mu}_{V_X^{z'}}}{dx} \quad (2.31)$$

In der Transportgleichung (2.17) für die Punktdefekte i kann der Transportkoeffizient L_{ii} unter Berücksichtigung von Gleichung (2.21) und (2.21) auch mit den Diffusionskoeffizienten D_i bzw. der Leitfähigkeit σ_i ausgedrückt werden:

$$j_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dx} - \frac{\sigma_i}{z_i F} \frac{d\phi}{dx} \quad (2.32)$$

Die gesuchten Zusammenhänge zwischen den Transportgrößen der Punktdefekte und den der A^{z+} -Kationen und X^{z-} -Anionen erhält man durch Einsetzen der Transportgleichung (2.32) in die Gleichungen (2.26) und (2.27). Berücksichtigt man die Zusammenhänge zwischen den (elektro-)chemischen Potentialgradienten in den Gleichungen (2.30) und (2.31), erhält man:

$$\begin{aligned} j_{A^{z+}} &= -\frac{D_{A_i^{z'}} c_{A_i^{z'}}}{RT} \frac{d\mu_{A_i^{z'}}}{dx} - \frac{\sigma_{A_i^{z'}}}{zF} \frac{d\phi}{dx} + \frac{D_{V_A^{z'}} c_{V_A^{z'}}}{RT} \frac{d\mu_{V_A^{z'}}}{dx} - \frac{\sigma_{V_A^{z'}}}{zF} \frac{d\phi}{dx} \\ &= -\frac{D_{A_i^{z'}} c_{A_i^{z'}} + D_{V_A^{z'}} c_{V_A^{z'}}}{RT} \frac{d\mu_{A^{z+}}}{dx} - \frac{\sigma_{A_i^{z'}} + \sigma_{V_A^{z'}}}{zF} \frac{d\phi}{dx} \\ &= -\frac{D_{A^{z+}} c_{A^{z+}}}{RT} \frac{d\mu_{A^{z+}}}{dx} - \frac{\sigma_{A^{z+}}}{zF} \frac{d\phi}{dx} \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} j_{X^{z-}} &= -\frac{D_{X_i^{z'}} c_{X_i^{z'}} + D_{V_X^{z'}} c_{V_X^{z'}}}{RT} \frac{d\mu_{X^{z-}}}{dx} - \frac{\sigma_{X_i^{z'}} + \sigma_{V_X^{z'}}}{zF} \frac{d\phi}{dx} \\ &= -\frac{D_{X^{z-}} c_{X^{z-}}}{RT} \frac{d\mu_{X^{z-}}}{dx} - \frac{\sigma_{X^{z-}}}{zF} \frac{d\phi}{dx} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Die Leitfähigkeiten der A^{z+} -Kationen und X^{z-} -Anionen müssen sich daher additiv aus den Punktdefektgrößen zusammensetzen:

$$\sigma_{A^{z+}} = \sigma_{A_i^{z\cdot}} + \sigma_{V_A^{z'}} \quad (2.35)$$

$$\sigma_{X^{z-}} = \sigma_{X_i^{z'}} + \sigma_{V_X^{z\cdot}} \quad (2.36)$$

Bei den Diffusionskoeffizienten findet eine Wichtung über die Punktdefektkonzentrationen statt:

$$D_{A^{z+}} = \frac{c_{A_i^{z\cdot}}}{c_{A^{z+}}} D_{A_i^{z\cdot}} + \frac{c_{V_A^{z'}}}{c_{A^{z+}}} D_{V_A^{z'}} \quad (2.37)$$

$$D_{X^{z-}} = \frac{c_{X_i^{z'}}}{c_{X^{z-}}} D_{X_i^{z'}} + \frac{c_{V_X^{z\cdot}}}{c_{X^{z-}}} D_{V_X^{z\cdot}} \quad (2.38)$$

In alle abgeleiteten Beziehungen können im intrinsischen Fall die Punktdefektkonzentrationen entsprechend der Gleichungen (2.22) bis (2.24) für ideale Systeme über die zugrundeliegenden Punktdefektgleichgewichte ausgedrückt werden. Im Falle eines Frenkel-Gleichgewichts gilt:

$$c_{A_i^{z\cdot}} = c_{V_A^{z'}} = \frac{1}{V_m^{A_n} X_m} \exp \left(-\frac{\Delta G_{F,A^{z+}}^0}{2RT} \right) \quad (2.39)$$

$$c_{X_i^{z'}} = c_{V_X^{z\cdot}} = \frac{1}{V_m^{A_n} X_m} \exp \left(-\frac{\Delta G_{F,X^{z-}}^0}{2RT} \right) \quad (2.40)$$

Im Fall eines Schottky-Gleichgewichts brauchen die Terme, die sich auf Zwischengitterionen beziehen, nicht berücksichtigt werden. Für die verbleibende Leerstellenkonzentration gilt:

$$c_{V_A^{z'}} = c_{V_X^{z\cdot}} = \frac{1}{V_m^{A_n} X_m} \exp \left(-\frac{\Delta G_S^0}{2RT} \right) \quad (2.41)$$

Die Konzentrationen $c_{A^{z+}}$ und $c_{X^{z-}}$ der A^{z+} -Kationen bzw. X^{z-} -Anionen sind in der Regel viel größer als die Punktdefektkonzentrationen und daher annähernd konstant.

Für die Leitfähigkeiten erhält man im Falle vorherrschender Frenkel-Fehlordnung durch Einsetzen der Gleichungen (2.20) und (2.39) bzw. (2.40) in Gleichung (2.35) und (2.36):

$$\sigma_{A^{z+}} = \frac{(zF)^2}{RT} \frac{1}{V_m^{A_n} X_m} \exp \left(-\frac{\Delta G_{F,A^{z+}}^0}{2RT} \right) \left[\beta_{A_i^{z\cdot}} d_{A_i^{z\cdot}}^2 \omega_{0,A_i^{z\cdot}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m,A_i^{z\cdot}}}{RT} \right) + \beta_{V_A^{z'}} d_{V_A^{z'}}^2 \omega_{0,V_A^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m,V_A^{z'}}}{RT} \right) \right] \quad (2.42)$$

$$\sigma_{X^{z-}} = \frac{(zF)^2}{RT} \frac{1}{V_m^{A_n} X_m} \exp \left(-\frac{\Delta G_{F,X^{z-}}^0}{2RT} \right) \left[\beta_{X_i^{z'}} d_{X_i^{z'}}^2 \omega_{0,X_i^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m,X_i^{z'}}}{RT} \right) + \beta_{V_X^{z\cdot}} d_{V_X^{z\cdot}}^2 \omega_{0,V_X^{z\cdot}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m,V_X^{z\cdot}}}{RT} \right) \right] \quad (2.43)$$

Im Falle einer vorherrschenden Schottky-Fehlordnung ergibt sich durch Einsetzen der Gleichungen (2.20) und (2.41) in Gleichung (2.35) und (2.36):

$$\sigma_{A^{z+}} = \frac{(zF)^2}{RT} \frac{1}{V_m^{A_n X_m}} \beta_{V_A^{z'}} d_{V_A^{z'}}^2 \omega_{0, V_A^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m, V_A^{z'}} + 1/2 \Delta G_S^0}{RT} \right) \quad (2.44)$$

$$\sigma_{X^{z-}} = \frac{(zF)^2}{RT} \frac{1}{V_m^{A_n X_m}} \beta_{V_X^{z'}} d_{V_X^{z'}}^2 \omega_{0, V_X^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m, V_X^{z'}} + 1/2 \Delta G_S^0}{RT} \right) \quad (2.45)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2.19) und (2.39) bzw. (2.40) in die Gleichung (2.37) und (2.38) ergibt sich für die Diffusionskoeffizienten im Falle vorherrschender Frenkel-Fehlordnung:

$$D_{A^{z+}} = \frac{1}{c_{A^{z+}} V_m^{A_n X_m}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{F, A^{z+}}^0}{2RT} \right) \left[\beta_{A_i^{z'}} d_{A_i^{z'}}^2 \omega_{0, A_i^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m, A_i^{z'}}}{RT} \right) + \beta_{V_A^{z'}} d_{V_A^{z'}}^2 \omega_{0, V_A^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m, V_A^{z'}}}{RT} \right) \right] \quad (2.46)$$

$$D_{X^{z-}} = \frac{1}{c_{X^{z-}} V_m^{A_n X_m}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{F, X^{z-}}^0}{2RT} \right) \left[\beta_{X_i^{z'}} d_{X_i^{z'}}^2 \omega_{0, X_i^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m, X_i^{z'}}}{RT} \right) + \beta_{V_X^{z'}} d_{V_X^{z'}}^2 \omega_{0, V_X^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m, V_X^{z'}}}{RT} \right) \right] \quad (2.47)$$

Im Falle einer vorherrschenden Schottky-Fehlordnung erhält man durch Einsetzen der Gleichungen (2.19) und (2.41) in Gleichung (2.37) und (2.38):

$$D_{A^{z+}} = \frac{1}{c_{A^{z+}} V_m^{A_n X_m}} \beta_{V_A^{z'}} d_{V_A^{z'}}^2 \omega_{0, V_A^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m, V_A^{z'}} + 1/2 \Delta G_S^0}{RT} \right) \quad (2.48)$$

$$D_{X^{z-}} = \frac{1}{c_{X^{z-}} V_m^{A_n X_m}} \beta_{V_X^{z'}} d_{V_X^{z'}}^2 \omega_{0, V_X^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m, V_X^{z'}} + 1/2 \Delta G_S^0}{RT} \right) \quad (2.49)$$

Bei der Frenkel-Fehlordnung ist häufig die freie Migrationsenthalpie der Leerstellen bedeutend größer als die der Zwischengitterionen. Der zweite Summand in den Klammerausdrücken in Gleichung (2.42), (2.43), (2.46) und (2.47) kann daher gegenüber dem ersten vernachlässigt werden. Die freie Migrationsenthalpie der Zwischengitterionen und die freie Defektbildungsenthalpie können analog zu den für eine vorherrschenden Schottky-Fehlordnung geltenden Gleichungen (2.44), (2.45), (2.48) und (2.49) in einem Exponentialausdruck zusammengefasst werden ($\Delta G_{m, A_i^{z'}} + 1/2 \Delta G_{F, A^{z+}}^0$ bzw. $\Delta G_{m, X_i^{z'}} + 1/2 \Delta G_{F, X^{z-}}^0$). Für die Leitfähigkeiten erhält man folgende Näherung:

$$\sigma_{A^{z+}} \approx \frac{(zF)^2}{RT} \frac{1}{V_m^{A_n X_m}} \beta_{A_i^{z'}} d_{A_i^{z'}}^2 \omega_{0, A_i^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m, A_i^{z'}} + \frac{1}{2} \Delta G_{F, A^{z+}}^0}{RT} \right) \quad (2.50)$$

$$\sigma_{X^{z-}} \approx \frac{(zF)^2}{RT} \frac{1}{V_m^{A_n X_m}} \beta_{X_i^{z'}} d_{X_i^{z'}}^2 \omega_{0, X_i^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m, X_i^{z'}} + \frac{1}{2} \Delta G_{F, X^{z-}}^0}{RT} \right) \quad (2.51)$$

Für die Diffusionskoeffizienten ergibt sich analog:

$$D_{A^{z+}} \approx \frac{1}{c_{A^{z+}} V_m^{A_n X_m}} \beta_{A_i^{z'}} d_{A_i^{z'}}^2 \omega_{0, A_i^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m, A_i^{z'}} + \frac{1}{2} \Delta G_{F, A^{z+}}^0}{RT} \right) \quad (2.52)$$

$$D_{X^{z-}} \approx \frac{1}{c_{X^{z-}} V_m^{A_n X_m}} \beta_{X_i^{z'}} d_{X_i^{z'}}^2 \omega_{0, X_i^{z'}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m, X_i^{z'}} + \frac{1}{2} \Delta G_{F, X^{z-}}^0}{RT} \right) \quad (2.53)$$

In einer Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeiten $\sigma_{A^{z+}}$ und $\sigma_{X^{z-}}$ oder der Diffusionskoeffizienten $D_{A^{z+}}$ und $D_{X^{z-}}$ der ionischen Ladungsträger A^{z+} und X^{z-} erhält man daher im intrinsischen Fall aus der Steigung stets die Summe aus der Migrationsenthalpie und der halben Defektbildungsenthalpie des für den Ladungstransport überwiegend verantwortlichen Defekts. Für Systeme mit Frenkel-Fehlordnung ergibt sich wieder unter der Annahme, dass die Zwischen-gitterionen die beweglicheren Defekte sind:

$$\ln(T\sigma_{A^{z+}}) = \ln \left[\frac{(zF)^2}{R} \frac{1}{V_m^{A_n X_m}} \beta_{A_i^{z+}} d_{A_i^{z+}}^2 \omega_{0,A_i^{z+}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,A_i^{z+}} + 1/2 \Delta S_{F,A^{z+}}^0}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,A_i^{z+}} + 1/2 \Delta H_{F,A^{z+}}^0}{R} \frac{1}{T} \quad (2.54)$$

$$\ln(T\sigma_{X^{z-}}) = \ln \left[\frac{(zF)^2}{R} \frac{1}{V_m^{A_n X_m}} \beta_{X_i^{z-}} d_{X_i^{z-}}^2 \omega_{0,X_i^{z-}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,X_i^{z-}} + 1/2 \Delta S_{F,X^{z-}}^0}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,X_i^{z-}} + 1/2 \Delta H_{F,X^{z-}}^0}{R} \frac{1}{T} \quad (2.55)$$

$$\ln D_{A^{z+}} = \ln \left[\frac{1}{c_{A^{z+}} V_m^{A_n X_m}} \beta_{A_i^{z+}} d_{A_i^{z+}}^2 \omega_{0,A_i^{z+}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,A_i^{z+}} + 1/2 \Delta S_{F,A^{z+}}^0}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,A_i^{z+}} + 1/2 \Delta H_{F,A^{z+}}^0}{R} \frac{1}{T} \quad (2.56)$$

$$\ln D_{X^{z-}} = \ln \left[\frac{1}{c_{X^{z-}} V_m^{A_n X_m}} \beta_{X_i^{z-}} d_{X_i^{z-}}^2 \omega_{0,X_i^{z-}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,X_i^{z-}} + 1/2 \Delta S_{F,X^{z-}}^0}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,X_i^{z-}} + 1/2 \Delta H_{F,X^{z-}}^0}{R} \frac{1}{T} \quad (2.57)$$

Für Systeme mit Schottky-Fehlordnung gilt entsprechend:

$$\ln(T\sigma_{A^{z+}}) = \ln \left[\frac{(zF)^2}{R} \frac{1}{V_m^{A_n X_m}} \beta_{V_A^{z+}} d_{V_A^{z+}}^2 \omega_{0,V_A^{z+}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,V_A^{z+}} + 1/2 \Delta S_S^0}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,V_A^{z+}} + 1/2 \Delta H_S^0}{R} \frac{1}{T} \quad (2.58)$$

$$\ln(T\sigma_{X^{z-}}) = \ln \left[\frac{(zF)^2}{RT} \frac{1}{V_m^{A_n X_m}} \beta_{V_X^{z-}} d_{V_X^{z-}}^2 \omega_{0,V_X^{z-}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,V_X^{z-}} + 1/2 \Delta S_S^0}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,V_X^{z-}} + 1/2 \Delta H_S^0}{R} \frac{1}{T} \quad (2.59)$$

$$\ln D_{A^{z+}} = \ln \left[\frac{1}{c_{A^{z+}} V_m^{A_n X_m}} \beta_{V_A^{z+}} d_{V_A^{z+}}^2 \omega_{0,V_A^{z+}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,V_A^{z+}} + 1/2 \Delta S_S^0}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,V_A^{z+}} + 1/2 \Delta H_S^0}{R} \frac{1}{T} \quad (2.60)$$

$$\ln D_{X^{z-}} = \ln \left[\frac{1}{c_{X^{z-}} V_m^{A_n X_m}} \beta_{V_X^{z-}} d_{V_X^{z-}}^2 \omega_{0,V_X^{z-}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,V_X^{z-}} + 1/2 \Delta S_S^0}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,V_X^{z-}} + 1/2 \Delta H_S^0}{R} \frac{1}{T} \quad (2.61)$$

Im extrinsischen Fall, d.h. bei starker Eigen- oder Fremddotierung, wird die Konzentration c_i eines Defekts i allein durch die Dotierungskonzentration c_i^0 bestimmt. Die Konzentrationsänderung aufgrund der Einstellung der thermischen Fehlstellengleichgewichte kann vernachlässigt werden. Es gelten direkt Gleichung (2.19) und (2.20). Wenn die Konzentration der Zwischengitterkationen oder -anionen extrinsisch fixiert ist erhält man:

$$\ln D_{A^{z+}} = \ln \left[\frac{c_{A_i^{z\cdot}}^0}{c_{A^{z+}}} \beta_{A_i^{z\cdot}} d_{A_i^{z\cdot}}^2 \omega_{0,A_i^{z\cdot}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,A_i^{z\cdot}}}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,A_i^{z\cdot}}}{R} \frac{1}{T} \quad (2.62)$$

$$\ln D_{X^{z-}} = \ln \left[\frac{c_{X_i^{z\cdot}}^0}{c_{X^{z-}}} \beta_{X_i^{z\cdot}} d_{X_i^{z\cdot}}^2 \omega_{0,X_i^{z\cdot}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,X_i^{z\cdot}}}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,X_i^{z\cdot}}}{R} \frac{1}{T} \quad (2.63)$$

$$\ln(T\sigma_{X^{z-}}) = \ln \left[\frac{(zF)^2}{R} c_{X_i^{z\cdot}}^0 \beta_{X_i^{z\cdot}} d_{X_i^{z\cdot}}^2 \omega_{0,X_i^{z\cdot}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,X_i^{z\cdot}}}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,X_i^{z\cdot}}}{R} \frac{1}{T} \quad (2.64)$$

$$\ln(T\sigma_{A^{z+}}) = \ln \left[\frac{(zF)^2}{R} c_{A_i^{z\cdot}}^0 \beta_{A_i^{z\cdot}} d_{A_i^{z\cdot}}^2 \omega_{0,A_i^{z\cdot}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,A_i^{z\cdot}}}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,A_i^{z\cdot}}}{R} \frac{1}{T} \quad (2.65)$$

Für eine feste Konzentration von Kationen- oder Anionenleerstellen erhält man:

$$\ln D_{A^{z+}} = \ln \left[\frac{c_{V_A^{z\cdot}}^0}{c_{A^{z+}}} \beta_{V_A^{z\cdot}} d_{V_A^{z\cdot}}^2 \omega_{0,V_A^{z\cdot}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,V_A^{z\cdot}}}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,V_A^{z\cdot}}}{R} \frac{1}{T} \quad (2.66)$$

$$\ln D_{X^{z-}} = \ln \left[\frac{c_{V_X^{z\cdot}}^0}{c_{X^{z-}}} \beta_{V_X^{z\cdot}} d_{V_X^{z\cdot}}^2 \omega_{0,V_X^{z\cdot}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,V_X^{z\cdot}}}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,V_X^{z\cdot}}}{R} \frac{1}{T} \quad (2.67)$$

$$\ln(T\sigma_{A^{z+}}) = \ln \left[\frac{(zF)^2}{R} c_{V_A^{z\cdot}}^0 \beta_{V_A^{z\cdot}} d_{V_A^{z\cdot}}^2 \omega_{0,V_A^{z\cdot}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,V_A^{z\cdot}}}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,V_A^{z\cdot}}}{R} \frac{1}{T} \quad (2.68)$$

$$\ln(T\sigma_{X^{z-}}) = \ln \left[\frac{(zF)^2}{R} c_{V_X^{z\cdot}}^0 \beta_{V_X^{z\cdot}} d_{V_X^{z\cdot}}^2 \omega_{0,V_X^{z\cdot}} \exp \left(\frac{\Delta S_{m,V_X^{z\cdot}}}{R} \right) \right] - \frac{\Delta H_{m,V_X^{z\cdot}}}{R} \frac{1}{T} \quad (2.69)$$

In diesem Fall kann man in einer Arrhenius-Auftragung allein die Migrationsenthalpien $\Delta H_{m,i}$ ermitteln.

In kondensierten Phasen wie Festkörpern können Enthalpiegrößen mit den jeweiligen Energiegrößen annähernd gleichgesetzt werden, da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten und damit die Volumenänderungen über weite Temperaturbereiche sehr klein sind ($H = U + pV$). Die Migrationsenthalpien $\Delta H_{m,i}$ der Defekte können daher den üblicherweise angegebenen Aktivierungsenergien $E_{a,i}$ der Defektsprünge annähernd gleichgesetzt werden.

2.3 Ionentransport in Fest-Fest-Grenzflächen

Im Rahmen dieser Arbeit wird speziell der Ladungs- und Massetransport in inneren Grenzflächen von Ionenleitern betrachtet. Im Bereich einer Grenzfläche, wie einer Oberfläche oder einer Phasengrenze zwischen verschiedenen kondensierten Phasen, ändern sich die intensiven thermodynamischen Variablen wie

Konzentration, chemisches und elektrisches Potential sprunghaft. In diesem Bereich treten große chemische und elektrische Potentialgradienten auf. Unterschiedliche Gitterstrukturen können große elastische Spannungen im Übergangsbereich verursachen. Für kondensierte Materie unterscheiden sich daher die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Grenzflächen signifikant von denen in der Volumenphase.

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt stellen die Grenzflächen sehr oft schnelle Leitungspfade dar, die abhängig von der Grenzflächendichte die blockierende Wirkung der senkrecht zur Transport stehenden Grenzflächen weit überkompensieren können. In diesem Falle beobachtet man bei festen Ionenleitern eine Erhöhung der ionischen Partialleitfähigkeit der Probe mit zunehmender Polykristallinität, abnehmender Kristallitgröße und zunehmender Grenzflächendichte.

In ionischen und keramischen Materialien werden die Transporteigenschaften von Phasengrenzen und Oberflächen in der überwiegenden Zahl Publikationen mit Raumladungen und Raumladungseffekten zugeschrieben. Besonders zu erwähnen sind hier die theoretischen Behandlungen von Maier et al. [55, 57, 61, 65, 109, 110] und Jiang et al. [59].

Neutrale Komponenten oder geladene Punktdefekte können an einer inneren oder äußeren Grenzfläche (Oberfläche) absorbiert werden. Die Adsorption einer neutralen Komponente einer Verbindung hat lokale Stöchiometrieänderungen in einer grenzflächennahen Region zur Folge. Lokale Stöchiometrieänderungen und damit Änderungen der Komponentenaktivitäten beeinflussen wiederum über die Verschiebung der Punktdefektgleichgewichte und des Elektron-Elektronenlochgleichgewichts die lokale ionische und elektronische Leitfähigkeit.

Die Adsorption von geladenen Punktdefekten führt in einem grenzflächennahen Bereich zur Ausbildung einer Raumladungszone. In dieser Raumladungszone ist zum Ladungsausgleich entweder die Konzentration von entgegengesetzt geladenen mobilen Punktdefekten erhöht oder die Konzentration von gleichgeladenen mobilen Punktdefekten erniedrigt. Die veränderten Konzentrationen mobiler Ladungsträger führen in der Grenzflächenregion zu einer vom Volumen abweichenden ionischen Leitfähigkeit. Auf den Raumladungseffekt wird in dem folgenden Unterabschnitt 2.3.1 kurz eingegangen und die Kernaussagen werden zusammengefasst.

Mit den zur Zeit existierenden Modellen ist es allerdings noch nicht möglich, alle Phänomene des Phasengrenztransports zu erklären. Insbesondere lassen sich die auf Raumladungseffekten basierenden Modelle nicht auf extrinsische Systeme mit hohen Konzentrationen beweglicher Ladungsträger anwenden. Der Einfluss der Grenzflächenstruktur auf den mikroskopischen Transportmechanismus von Ionen in Phasengrenzen wird bislang in den bekannten Studien kaum berücksichtigt, ungeachtet der umfangreichen Untersuchungen an metallischen Systemen. Formale Behandlungen zum qualitativen und quantitativen Einfluss der Grenzflächenstruktur auf die lokalen Transporteigenschaften in Ionenleitern sind nicht verfügbar.

In einem grenzflächennahen Gitterbereich kann eine gegenüber dem Volumen gestörte Gitterstruktur auftreten. In einer Korn- oder einer Phasengrenze sind zwei Gitter mit verschiedenen Symmetrien in der Grenzfläche und/oder verschiedenen Netzebenenabständen miteinander verbunden. Dies kann zu Spannungs-

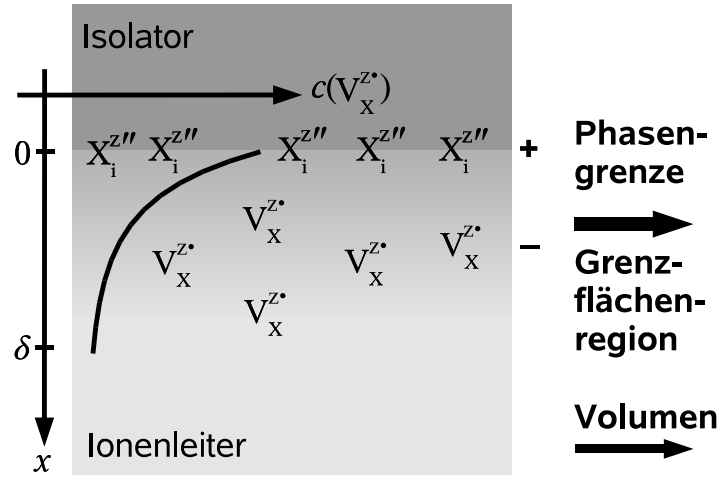


Abbildung 2.7: Raumladungszone mit einer erhöhten Konzentration von mobilen Ladungsträgern (Anionenleiter mit Frenkel-Fehlordnung, spezifische Adsorption von $X_i^{z''}$).

feldern, Versetzungsnetzwerken und zu einer Übergangsregion mit einer von den Volumenphasen abweichenden Gitterstruktur führen. Als Folge der gestörten Gitterstruktur findet man in diesem Bereich eine erhöhte Mobilität der ionischen Ladungsträger. In dem Unterabschnitt 2.3.2 werden Anhand einer vereinfachten Modellgrenzfläche zwischen zwei ionischen Verbindungen die mögliche Einflussgrößen auf die ionischen Transporteigenschaften in und in der unmittelbaren Nähe der Phasengrenze diskutiert. Es wird dabei zwischen kohärenten, semi-kohärenten und inkohärenten Grenzflächen unterschieden. Für die Modellgrenzfläche wird ein Modell für den Grenzflächentransport mit der Gitterfehlpassung als Einflussparameter vorgestellt.

2.3.1 Raumladungseffekte

In einem ionischen Festkörper können mobile Punktdefekte an inneren und äußeren Grenzflächen adsorbiert werden. In einer grenzflächennahen Region mit der Ausdehnung δ sammeln sich, wie in Abbildung 2.7 skizziert, entweder die entsprechend entgegengesetzt geladenen Punktdefekte an, oder es reichern sich andere, gleichgeladene Punktdefekte ab. Zwischen Grenzfläche und Volumen bildet sich eine Differenz $\Delta\phi$ des inneren elektrischen Potentials aus. Dies entspricht formal der Raumladungszone im Gouy-Chapman-Modell bzw. dem Modell der spezifischen Adsorption an Elektroden in flüssigen Medien.

Die Art der adsorbierten Defektspezies ist wie die Grenzflächenenergie eine spezifische Materialeigenschaft der betrachteten Grenzfläche und ist abhängig von deren Struktur und der Art der angrenzenden zweiten Phase. Die zum Ladungsausgleich in der Raumladungszone angereicherte Defektspezies hängt von dem vorherrschenden Defektgleichgewicht entsprechend Gleichung (2.22) bis (2.24) in den Volumenphasen und deren Beweglichkeit ab.

Wenn beide Defektspezies des vorherrschenden Defektgleichgewichts beweglich sind, wird die gegenüber der Grenzflächenladung entgegengesetzt geladene Spezies in einer Raumladungszone angereichert und die gleichnamig geladene Spezies abgereichert (Gouy-Chapman-Fall). Wenn nur eine Defektspezies genügend beweglich ist, wird die entgegengesetzt geladene Raumladungszone durch An- bzw. Abreicherung nur dieser Spezies aufgebaut (Mott-Schottky-Fall). In den Raumladungszone findet man eine von den Volumenphasen abweichende Defektkonzentration.

Für den Fall, dass in der Raumladungszone die Defektspezies mit der größeren Beweglichkeit angereichert wird, erhält man eine Grenzflächenregion mit einer gegenüber der Volumenphase erhöhten ionischen Leitfähigkeit. Dieser Fall wird in der Literatur z.B. für das System $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ von Maier et al. diskutiert [29, 34, 55, 58, 65, 67]. Für den Fall, dass in der Raumladungszone die Defektspezies mit der größeren Beweglichkeit abgereichert wird, erhält man eine Grenzflächenregion mit einer gegenüber der Volumenphase erniedrigten ionischen Leitfähigkeit, d.h. eine blockierende Grenzfläche. Dieser Fall wird in der Literatur z.B. für Korngrenzen in YSZ, SrTiO_3 und LaGaO_3 von Guo et al., de Souza et al. und Park et al. diskutiert [33, 37, 43, 46, 47, 50, 53]. Die Ausdehnung δ dieser Grenzflächenregionen liegen jeweils im Bereich der Debye-Länge λ_D .

Die Ladungsträgerkonzentrationen c_i und das innere elektrische Potential ϕ in der Raumladungszone werden unter Berücksichtigung des jeweiligen Defektgleichgewichts entsprechend der Gleichungen (2.22) bis (2.24) über die Poisson-Boltzmann-Gleichung beschrieben:

$$\frac{d^2(\phi - \phi_\infty)}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i c_{i,\infty} z_i \exp \left[-\frac{z_i F}{RT} (\phi - \phi_\infty) \right] \quad (2.70)$$

Hierbei ist $\phi - \phi_\infty$ das innere elektrische Potential ϕ in der Raumladungszone bezogen auf das Potential im Volumen ϕ_∞ (weit weg von der Oberfläche), z_i sind die Ladungszahlen und c_i die molaren Konzentration der vorherrschenden Ladungsträger. Für den Verlauf des inneren elektrischen Potentials ϕ (bezogen auf das Potential ϕ_∞ im Volumen) erhält man nach der Linearisierung und anschließender Integration folgenden Ausdruck⁴:

$$\phi - \phi_\infty = (\phi_0 - \phi_\infty) \exp \left(-\frac{x}{\lambda_D} \right) \quad (2.72)$$

Hierbei ist x die Entfernung von der Oberfläche (Ortskoordinate), ϕ_0 ist das innere elektrische Potential direkt an der Oberfläche ($x = 0$) und λ_D ist Debye-Länge:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{2N_A e^2 I}} \quad \text{mit} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_{i,\infty} \quad (2.73)$$

Als Konzentrationsmaß für die mobilen Ladungsträger wird die Ionenstärke I eingeführt.

⁴Für $z_i F(\phi - \phi_\infty) \ll RT$ gilt annähernd:

$$\exp \left[-\frac{z_i F}{RT} (\phi - \phi_\infty) \right] \simeq 1 + \frac{z_i F}{RT} (\phi - \phi_\infty) \quad (2.71)$$

Die Abschätzung für die Ausdehnung δ der Raumladungszone mit der Debye-Länge λ_D entsprechend Gleichung (2.72) und (2.73) ist nur für Systeme mit sehr kleinen Ladungsträgerkonzentrationen $c_{i,\infty}$ (bzw. Ionenstärken I), kleinen Raumladungsdichten und kleinen Raumladungspotentialdifferenzen $\phi_0 - \phi_\infty$ korrekt. Bei großen Raumladungspotentialdifferenzen und großen Raumladungsdichten darf die Poisson-Boltzmann-Gleichung (2.70) zur Vereinfachung nicht mehr linearisiert werden, da sonst erhebliche Abweichungen von der vollständigen Lösung auftreten. Für ein System mit nur zwei verschiedenen und gleich geladenen mobilen Ladungsträgern ($c_1 = c_2$ und $z_1 = -z_2$) kann die Poisson-Boltzmann-Gleichung (2.70) ohne Näherungen integriert werden:

$$\tanh \left[\frac{zF}{4RT} (\phi - \phi_\infty) \right] = \tanh \left[\frac{zF}{4RT} (\phi_0 - \phi_\infty) \right] \exp \left(-\frac{x}{\lambda_D} \right) \quad (2.74)$$

Die sich hieraus ergebende Ausdehnung der Raumladungszone ist stets kleiner als die Ausdehnung entsprechend Gleichung (2.72) und (2.73), die durch Linearisierung erhalten wurden.

2.3.2 Strukturelle Effekte

In der Grenzflächenregion zwischen zwei verschiedenen Phasen (Phasengrenze) oder zwischen zwei kristallografisch verschieden orientierten Körnern einer Phase (Korngrenze) muss ein Ausgleich zwischen verschiedenen Netzebenenabständen und Gittersymmetrien stattfinden. Je nach Ausmaß der Fehlpassung zwischen den beiden Gittern kann diese von lokalen elastischen Spannungsfeldern in einer grenzflächennahen Region oder durch Einbau von Fehlpassungsverzerrungen aufgenommen werden. Die Stabilisierung einer amorphen oder ebenfalls kristallinen, polymorphen Grenzflächenphase ist ebenfalls möglich.

Im Übergangsbereich zwischen zwei verschiedenen Gittern findet man daher im Vergleich zum Volumen eine davon abweichende lokale Packungsdichte, Versetzungsdichte bzw. eine von der Volumenstruktur abweichende lokale Gitterstruktur. In diesem Bereich ist mit Transporteigenschaften zu rechnen, die sich von den Volumeneigenschaften unterscheiden. Abhängig von der Grenzflächenstruktur kann mit unterschiedlich großen Effekten auf die ionische Grenzflächenleitfähigkeit gerechnet werden. Wenn man für die weitere Behandlung von Grenzflächen mit einer im Übergangsbereich stabilisierten amorphen oder zweiten polymorphen Phase absieht, lässt sich nach der lokalen Ordnung in der Grenzfläche zwischen kohärenten, semikohärenten und inkohärenten Grenzflächen unterscheiden:

Kohärente Grenzflächen

Im Falle einer kohärenten Grenzfläche gehen alle Netzebenen der Phase 1, die die Grenzfläche durchstoßen, in Netzebenen der anderen Phase 2 über (Abbildung 2.8). Im Idealfall sind die Netzebenenabstände $d_{hkl,1}$ und $d_{hkl,2}$ in den beiden aneinandergrenzenden Phasen genau gleich oder liegen in einfach kommensurablen Verhältnissen $m : n$ zueinander vor (z.B. 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3).

Wenn eine kleine Gitterfehlpassung vorhanden ist, kann zwischen den Kristalliten der Phase 1 und 2 weiterhin eine kohärente Grenzfläche vorliegen. Die Fehlpassung f_{12} der Phase 1 in Bezug auf die Phase 2 bzw. f_{21} der Phase 2 in

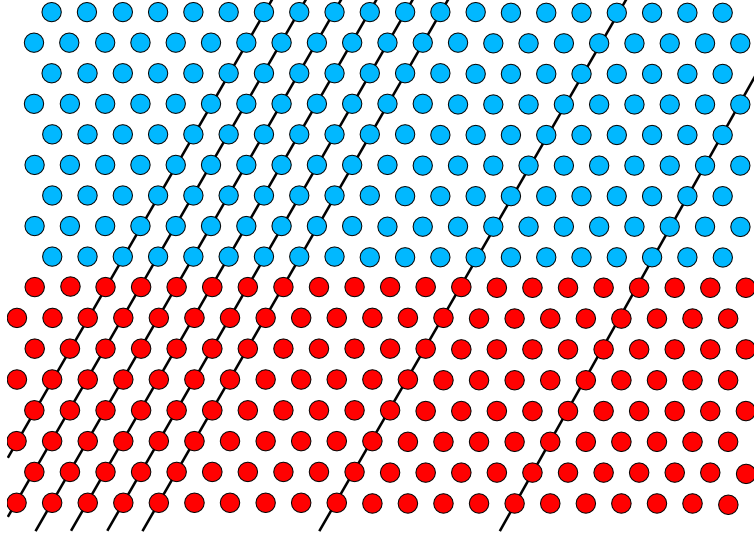


Abbildung 2.8: Beispiel für eine unverspannte kohärente Grenzfläche (Querschnitt) zwischen zwei hexagonalen Gittern aus jeweils nur einer Teilchensorte (rot und blau). Alle Gitterebenen können über die Grenzfläche von der einen Phase in die andere verfolgt werden.

Bezug auf die Phase 1 entspricht der maximalen Dehnung oder Stauchung der Phase, wenn jeweils die andere nicht elastisch verformt wird:

$$f_{12} = \frac{d_{hkl,2} - d_{hkl,1}}{d_{hkl,1}} \quad (2.75)$$

$$f_{21} = \frac{d_{hkl,1} - d_{hkl,2}}{d_{hkl,2}} \quad (2.76)$$

Für die weitere Behandlung werden die Phasen 1 und 2 der Einfachheit halber als elastisch isotrop angesehen. Die elastischen Eigenschaften lassen sich daher allein durch zwei voneinander unabhängige elastische Konstanten beschreiben. Abhängig von den elastischen Konstanten der beiden Phasen 1 und 2 kann die Fehlpassung f_{12} bzw. f_{21} noch vollständig von elastischen Deformationen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ der Kristallite parallel zur Grenzfläche kompensiert werden. Erst wenn die elastische Energie pro Flächeneinheit E_{elast}/A aufgrund der Deformationen einen kritischen Wert überschreitet, kommt es zur Bildung von Fehlpassungsversetzungen bzw. zur Bildung eines Versetzungsnetzwerkes in der Grenzfläche [83, 111–113]. Die kohärente Grenzfläche geht dann in eine semikohärente Grenzfläche über (siehe Abschnitt 2.3.2, "Semikohärente Grenzflächen").

Häufig findet man in der Literatur auch eine symmetrische Definition der Fehlpassung. Hierbei wird die Abweichung der beiden Netzebenenabstände $d_{hkl,1}$ und $d_{hkl,2}$ auf deren Mittelwert \bar{d}_{hkl} bezogen:

$$f = \frac{d_{hkl,2} - d_{hkl,1}}{\bar{d}_{hkl}} \quad \text{mit} \quad \bar{d}_{hkl} = \frac{d_{hkl,1} + d_{hkl,2}}{2} \quad (2.77)$$

Im Bezug auf die in den Phasen vorliegenden Dehnungen hat diese Definition aber keine physikalische Bedeutung.

In einer kohärenten Grenzfläche kommt daher als einziger struktureller Faktor, der die ionische Beweglichkeit beeinflussen kann, nur die Gitterverspannung in Frage. Lokale oder auf ganze Kristallite ausgedehnte Gitterverspannungen führen über Dehnungen oder Stauchungen zu lokalen Molvolumina bzw. Einheitszellvolumina, die sich vom unverspannten Zustand unterscheiden. Die ionische Leitfähigkeit $\sigma_{A^{z+}}$ der Kationen, entsprechend der Gleichung (2.44) bei Vorliegen einer Schottky-Fehlordnung bzw. entsprechend der Gleichung (2.50) bei Vorliegen einer Frenkel-Fehlordnung, hängt vom isotropen Druck p ab [92]. Für die partiellen Ableitungen nach dem isotropen Druck bei konstanter Temperatur erhält man:

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma_{A^{z+}}}{\partial p} \right)_{T, \text{Frenkel}} = -\frac{1}{RT} \left(\Delta V_{m, A_i^{z+}} + \frac{1}{2} \Delta V_{F, A^{z+}}^0 \right) \quad (2.78)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma_{A^{z+}}}{\partial p} \right)_{T, \text{Schottky}} = -\frac{1}{RT} \left(\Delta V_{m, V_A^{z+}} + \frac{1}{2} \Delta V_S^0 \right) \quad (2.79)$$

Die Druckabhängigkeit wird von dem Migrationsvolumen $\Delta V_{m, A_i^{z+}}$ der Zwischengitterkationen und dem Defektbildungsvolumen $\Delta V_{F, A^{z+}}^0$ des Frenkel-Gleichgewichts der Kationen bzw. von dem Migrationsvolumen $\Delta V_{m, V_A^{z+}}$ der Kationenleerstellen und dem Defektbildungsvolumen ΔV_S^0 des Schottky-Gleichgewichts bestimmt. Für die Druckabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit $\sigma_{X^{z-}}$ der Anionen, entsprechend der Gleichung (2.45) bei Vorliegen einer Schottky-Fehlordnung bzw. entsprechend der Gleichung (2.51) bei Vorliegen einer Frenkel-Fehlordnung, ergibt sich analog:

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma_{X^{z-}}}{\partial p} \right)_{T, \text{Frenkel}} = -\frac{1}{RT} \left(\Delta V_{m, X_i^{z-}} + \frac{1}{2} \Delta V_{F, X^{z-}}^0 \right) \quad (2.80)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma_{X^{z-}}}{\partial p} \right)_{T, \text{Schottky}} = -\frac{1}{RT} \left(\Delta V_{m, V_X^{z-}} + \frac{1}{2} \Delta V_S^0 \right) \quad (2.81)$$

Die Druckabhängigkeit wird nun von dem Migrationsvolumen $\Delta V_{m, X_i^{z-}}$ der Zwischengitteranionen und dem Defektbildungsvolumen $\Delta V_{F, X^{z-}}^0$ des Frenkel-Gleichgewichts der Anionen bzw. von dem Migrationsvolumen $\Delta V_{m, V_X^{z-}}$ der Anionenleerstellen und dem Defektbildungsvolumen ΔV_S^0 des Schottky-Gleichgewichts bestimmt. Zur Ableitung der Gleichungen (2.78) bis (2.81) wird angenommen, dass die Sprungdistanzen d_i und die Versuchsfrequenzen $\omega_{0,i}$ in erster Näherung druckunabhängig sind, bzw. dass deren Druckabhängigkeiten gegenüber den Druckabhängigkeiten der freien Enthalpien $\Delta G_{m,i}$, ΔG_F^0 und ΔG_S^0 zu vernachlässigen sind.

Die Migrationsvolumina für Zwischengitterionen $\Delta V_{m, A_i^{z+}}$ und $\Delta V_{m, X_i^{z-}}$ bzw. für Leerstellen $\Delta V_{m, V_A^{z+}}$ und $\Delta V_{m, V_X^{z-}}$ hängen von der lokalen Volumenänderung des Gitters bei einem atomaren Sprungprozess im Übergangszustand, verglichen mit dem Ausgangs- bzw. Endzustand ab. Im Übergangszustand wird das umgebende Gitter in einem ionischen Festkörper in der Regel lokal aufgeweitet (Abbildung 2.9). Die Migrationsvolumina sind daher immer null oder positiv und kleiner als das atomare Volumen des sich bewegenden Ions. Das Ausmaß der Gitteraufweitung hängt im einzelnen von dem Radienverhältnis zwischen den diffundierenden und den übrigen Ionen im Gitter und den elastischen Konstanten des Materials ab. In der Literatur findet man für Leerstellen- und Zwischengittermechanismen Werte zwischen 1 und 10 cm³ mol⁻¹ [114–118].

Das Defektbildungsvolumen ΔV_S^0 im Falle der Schottky-Fehlordnung ist für ionische Festkörper stets positiv und gleich dem molaren Volumen V_m plus einer

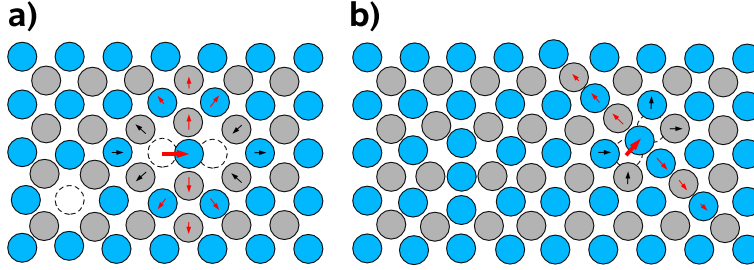


Abbildung 2.9: Lokale elastische Verzerrung im Übergangszustand bei einem atomaren Sprungprozess in einem Gitter aus zwei verschiedenen Atomsorten (Ionen). a) Sprungprozess in eine Leerstelle und b) Sprungprozess eines Zwischengitterions.

kleinen Volumenänderung aufgrund der Relaxation der dem Defekt benachbarten Gitteratome [92, 119, 120]. Im Falle der Frenkel-Fehlordnung sind die Defektbildungsvolumina $\Delta V_{F,A^{z+}}^0$ und $\Delta V_{F,X^{z-}}^0$ in der Regel annähernd Null oder vom Betrag deutlich kleiner als bei der Schottky-Fehlordnung. In der Literatur findet man Werte, die in einer ähnlichen Größenordnung liegen wie die Migrationsvolumina, d.h. um $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [116–118, 121]

Die Summe aus Migrationsvolumen und halber Defektbildungsenthalpie ist daher bis auf wenige Ausnahmen positiv. In extrinsischen Materialien mit einer extern eingestellten hohen Defektkonzentration reduziert sich die Summe aus Migrationsvolumen und halber Defektbildungsenthalpie in den Gleichungen (2.78) bis (2.81) einzig auf das Migrationsvolumen:

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma_{A^{z+}}}{\partial p} \right)_T \approx - \frac{\Delta V_{m,A^{z+}}}{RT} \quad (2.82)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma_{X^{z-}}}{\partial p} \right)_T \approx - \frac{\Delta V_{m,X^{z-}}}{RT} \quad (2.83)$$

Das bedeutet, dass die ionische Leitfähigkeit im Falle einer Druckerhöhung oder kompressiver Spannungen erniedrigt wird und im Falle einer Druckerniedrigung oder dilativer Spannungen erhöht wird.

Die Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und der ionischen Leitfähigkeit in Volumenproben ist experimentell schon lange bekannt und ausführlich in der Literatur diskutiert [122–126]. Es finden sich Leitfähigkeitsstudien an Na^+ -Ionenleitern wie Na- β -Aluminiumoxid [127], verschieden schnellen Silberionenleitern [128, 129] und O^{2-} -Ionenleitern, wie stabilisiertem Zirkoniumdioxid [130]. In Dünnschichten aus Silizium und Silizium-Germanium-Legierungen ist der Effekt elastischer Verspannungen auf die Diffusion von Verunreinigungen und Dotierungsbestandteilen untersucht worden [131–133].

Für eine weitere Diskussion der Effekte auf die ionische Leitfähigkeit in kohärent verspannten Systemen müssen zunächst die Grenzfälle unterschieden werden, die sich aus der Geometrie und den elastischen Eigenschaften der aneinandergrenzenden Phasen ergeben. Die elastischen Eigenschaften, die äußeren Abmessungen der Kristallite beider Phasen und die Abmessungen ihres Kontaktbereiches bestimmen, wie weit die elastischen Spannungsfelder, die von der Grenzfläche ausgehen, in das Innere der Kristallite beider Phasen hineinreichen.

Zur Vereinfachung werden im weiteren nur elastisch isotrope Systeme angenommen. Eine detaillierte Behandlung ist in Anhang A zu finden. Abhängig von der Ausdehnung l der Kontaktfläche und den Ausdehnungen $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ senkrecht zur Kontaktfläche lassen sich vier Grenzfälle entsprechend Abbildung 2.10 unterscheiden.

Keine elastische Relaxation, Fall I) Wenn die Ausdehnung l der Phasengrenze viel größer ist als die Ausdehnungen $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ senkrecht dazu, so können die von der Phasengrenze ausgehenden elastischen Spannungen nicht merklich durch inhomogene makroskopische Verformungen innerhalb eines Kristallits der Phasen abgebaut werden. Es wird eine quadratische Kontaktfläche zwischen den Phasen angenommen. Abhängig von den Ausdehnungen $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ werden ein oder beide aneinandergrenzenden Kristallite homogen verformt:

Fall I a) Wenn Phase 2 ein ausgedehntes einkristallines Substrat ist und darauf ausgedehnte Kristallite der Phase 1 als dünne Schicht auf der Oberfläche vorliegen ($l, l_{z,2} \gg l_{z,1}$), so wird nur die Schicht im mechanischen Gleichgewicht parallel zur Kontaktfläche homogen verformt (siehe Abbildung 2.10, I a). Dieser einfachste aller denkbaren Fälle ist bereits vielfach in der Literatur behandelt worden [113, 134–137]:

$$\epsilon_{0,1} = f_{12} \quad (2.84)$$

$$\epsilon_{0,2} = 0 \quad (2.85)$$

Hierbei sind $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ die elastischen Dehnungen der Schicht und des Substrats parallel zur Kontaktfläche. Die Dehnung $\epsilon_{0,2}$ des starren Substrats ist null. Die in dem System gespeicherte elastische Energie pro Flächeneinheit hängt linear von der Dicke $l_{z,1}$ und quadratisch von der Fehlpassung f_{12} ab:

$$\frac{E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{Ia})}}{A} = \frac{Y_1}{1 - \nu_1} f_{12}^2 l_{z,1} = 2G_1 \frac{1 + \nu_1}{1 - \nu_1} f_{12}^2 l_{z,1} \quad (2.86)$$

Es gehen nur die elastischen Konstanten der Phase 1, wie das Elastizitätsmodul Y_1 , das Poissonverhältnis ν_1 und das Schubmodul G_1 ein.

Fall I b) Wenn beide Phasen sehr dünn gegenüber der Ausdehnung der Kontaktfläche sind ($l \gg l_{z,1}, l_{z,2}$), z.B. bei einer dünnen Schicht auf einem dünnen Substrat, so werden beide Phasen im mechanischen Gleichgewicht parallel zur Phasengrenze homogen verformt. Wie I a) gehört auch I b) zu den einfachen Fällen, die bereits vielfach in der Literatur behandelt worden sind [111, 138–144] (siehe Abbildung 2.10, I b). In der Phasengrenze findet man einen gemeinsamen mittleren Netzebenenabstand $d_{\text{hkl}0}$:

$$d_{\text{hkl}0} = \frac{B_1 l_{z,1}/d_{\text{hkl},1} + B_2 l_{z,2}/d_{\text{hkl},2}}{B_1 l_{z,1}/d_{\text{hkl},1}^2 + B_2 l_{z,2}/d_{\text{hkl},2}^2} \quad (2.87)$$

In $B_1 = Y_1/(1 - \nu_1)$ und $B_2 = Y_2/(1 - \nu_2)$ sind die elastischen Konstanten von Phase 1 und 2 der Übersichtlichkeit halber zusammengefasst. Y_2 ist das Elasti-

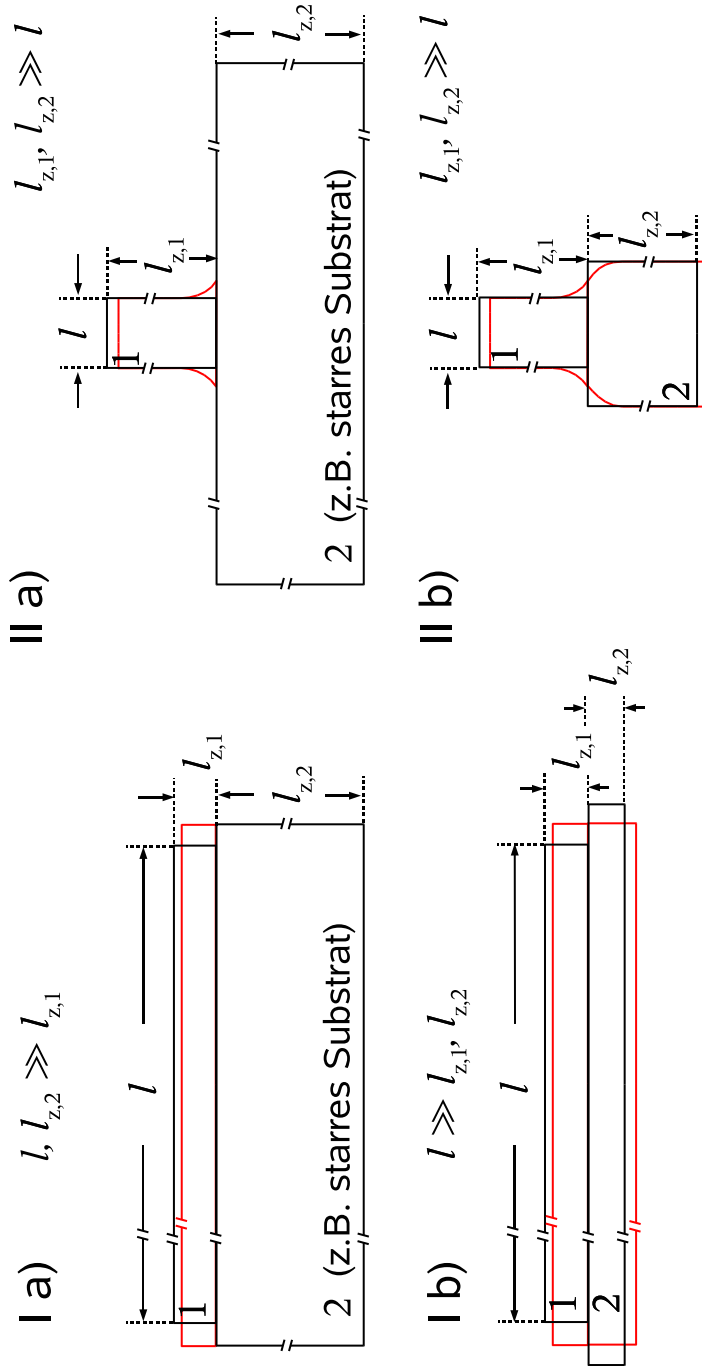


Abbildung 2.10: Elastische Verformungen von zwei Kristalliten bzw. von ausgedehnten einkristallinen Substraten der Phasen 1 und 2 mit einer kleinen Fehlpassung. Die schwarzen Umrisse markieren die unverspannten Abmessungen der Kristallite, die roten Umrisse die Abmessungen im mechanischen Gleichgewicht, nach dem eine kohärente Grenzflächenstruktur erreicht wurde. Phase 1 hat den kleineren Netzebenenabstand und wird im mechanischen Gleichgewicht dilatativ verformt.

zitätsmodul und ν_2 das Poisson-Verhältnis von Phase 2. Für die Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ parallel zur Kontaktfläche ergibt sich:

$$\epsilon_{0,1} = \frac{f_{12}}{\gamma_{12}} \quad \text{mit} \quad \gamma_{12} = 1 + \frac{B_1}{B_2} \frac{l_{z,1}}{l_{z,2}} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \quad (2.88)$$

$$\epsilon_{0,2} = \frac{f_{21}}{\gamma_{21}} \quad \text{mit} \quad \gamma_{21} = 1 + \frac{B_2}{B_1} \frac{l_{z,2}}{l_{z,1}} \left(\frac{d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},2}} \right)^2 \quad (2.89)$$

Wenn die elastischen Eigenschaften B_1 und B_2 , die Netzebenenabstände $d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl},2}$ und die Dicken $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ jeweils von ähnlicher Größe sind, teilen sich die zum Ausgleich der Fehlpassung nötigen Dehnungen bzw. Stauchungen zu gleichen Beträgen auf, d.h. $\epsilon_{0,1} \approx -\epsilon_{0,2} \approx f_{12}/2$. Die in dem Schichtsystem gespeicherte elastische Energie pro Flächeneinheit hängt linear von den Dicken $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ und quadratisch von den Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ ab:

$$\frac{E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{Ib})}}{A} = B_1 \epsilon_{0,1}^2 l_{z,1} + B_2 \epsilon_{0,2}^2 l_{z,2} \quad (2.90)$$

In die elastische Energie des Systems gehen die elastischen Konstanten beider Phasen ein.

Elastische Relaxation, Fall II) Wenn die Ausdehnung l der Kontaktfläche zwischen den Kristalliten der Phase 1 und 2 deutlich kleiner ist als Ausdehnungen $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ senkrecht dazu ($l_{z,1}, l_{z,2} \gg l$), so können die von der Phasengrenze ausgehenden elastischen Spannungen durch inhomogene Verformungen innerhalb eines Kristallits abgebaut werden. Im Vergleich zu Fall I a) und I b) findet man in der Literatur deutlich weniger Arbeiten, die eine derartige elastische Relaxation von Schichtkristalliten behandeln [145–149]. Für die Abschätzung der in der Schicht gespeicherten elastischen Energie wird hier wie in den zitierten Arbeiten zur weiteren Behandlung angenommen, dass die elastischen Dehnungen ϵ_1 und ϵ_2 in den Kristalliten von Phase 1 und 2 parallel zur Phasengrenze (x,y -Ebene) exponentiell mit dem Abständen z_1 und z_2 senkrecht zur Phasengrenze abnehmen:

$$\epsilon_1 = \epsilon_{0,1} e^{-z_1/\delta_{0,1}} \quad (2.91)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_{0,2} e^{-z_2/\delta_{0,2}} \quad (2.92)$$

Die Größen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ beschreiben jetzt die maximalen Dehnungen, die parallel zur Kontaktfläche zwischen den Kristalliten auftreten. Die Parameter $\delta_{0,1}$ und $\delta_{0,2}$ in den Exponenten beschreiben die Ausdehnung der elastischen Spannungsfelder. Abhängig von den Ausdehnungen der aneinandergrenzenden Kristallite parallel zur Kontaktfläche (x,y -Ebenen) wird in einen oder in beiden Kristalliten ein mit zunehmendem Abstand z_1 bzw. z_2 von der Phasengrenze abnehmendes elastisches Spannungsfeld erzeugt:

Fall II a) Wenn Phase 2 ein ausgedehntes einkristallines Substrat ist und Phase 1 als dünne Schicht mit langen, säulenförmigen Kristalliten auf der Oberfläche vorliegt, wird sich das Substratmaterial wieder starr gegenüber der Schicht verhalten. Die einzelnen Kristallite haben mit dem Substrat wieder quadratische Kontaktflächen mit einer Kantenlänge l . Im mechanischen Gleichgewicht

werden nur die Kristallite des Schichtmaterials verformt (siehe Abbildung 2.10, II a). Für die Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ in der Kontaktfläche gilt daher:

$$\epsilon_{0,1} = f_{12} \quad (2.93)$$

$$\epsilon_{0,2} = 0 \quad (2.94)$$

In den Kristalliten der Phase 1 bildet sich ein inhomogenes Spannungsfeld mit der Ausdehnung $\delta_{0,1}$ aus⁵:

$$\delta_{0,1} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{1-\nu_1}{1+\nu_1}} l \quad (2.95)$$

Die Ausdehnung des inhomogenen Spannungsfelds hängt allein von der Kantenlänge l der Kontaktfläche und dem Poisson-Verhältnis ν_1 in der Phase 1 ab. Die Gleichung (2.95) gilt in der angegebenen Form nur, wenn $\delta_{0,1} \ll l_{z,1}$ ist. Die in der Schicht gespeicherte elastische Energie pro Flächeneinheit hängt linear von der Ausdehnung l der Kontaktfläche und quadratisch von der Fehlpassung f_{12} ab:

$$\frac{E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{IIa})}}{A} = \frac{1}{2} \frac{Y_1 f_{12}^2 l}{\sqrt{6(1-\nu_1)(1+\nu_1)}} = \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1 f_{12}^2 l \quad (2.96)$$

In die elastische Energie des Systems gehen wie im Fall I a) nur die elastischen Konstanten der Phase 1 ein.

Fall II b) Wenn beide Phasen als Kristallite mit kleiner Kontaktfläche vorliegen, aber großer Ausdehnung senkrecht dazu ($l_{z,1}, l_{z,2} \gg l$), so werden beide Phasen entsprechend Abbildung 2.10, II b) elastisch verformt. Dieser Fall liegt z.B. bei säulenförmigen Kristalliten in einer Multischicht vor. Im mechanischen Gleichgewicht liegen in beiden Phasen inhomogene Spannungsfelder vor. In der Phasengrenze findet man wieder einen gemeinsamen mittleren Netzebenenabstand $d_{\text{hkl}0}$:

$$d_{\text{hkl}0} = \frac{C_1/d_{\text{hkl},1} + C_2/d_{\text{hkl},2}}{C_1/d_{\text{hkl},1}^2 + C_2/d_{\text{hkl},2}^2} \quad (2.97)$$

Der Übersichtlichkeit halber werden in $C_1 = \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1$ und $C_2 = \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2$ die elastischen Konstanten der beiden Materialien zusammengefasst. In der Phase mit dem kleineren Netzebenenabstand bildet sich nahe der Grenzfläche ein dilatativ verspannter Bereich aus, $d_{\text{hkl},i} < d_{\text{hkl}0}$, in der Phase mit dem größeren Netzebenenabstand bildet sich ein kompressiv verspannter Bereich aus, $d_{\text{hkl},i} > d_{\text{hkl},0}$. Für die Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ in der Kontaktfläche ergibt sich:

$$\epsilon_{0,1} = \frac{f_{12}}{\chi_{12}} \quad \text{mit} \quad \chi_{12} = 1 + \frac{C_1}{C_2} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \quad (2.98)$$

$$\epsilon_{0,2} = \frac{f_{21}}{\chi_{21}} \quad \text{mit} \quad \chi_{21} = 1 + \frac{C_2}{C_1} \left(\frac{d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},2}} \right)^2 \quad (2.99)$$

⁵Für eine Abnahme der Maximaldehnung $\delta_{0,1}$ an der Phasengrenze auf $1/\epsilon \approx 37\%$

In beiden Kristalliten der Phasen 1 und 2 bilden sich inhomogene Spannungsfelder mit den Ausdehnungen $\delta_{0,1}$ und $\delta_{0,2}$ aus:

$$\delta_{0,1} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{1 - \nu_1}{1 + \nu_1}} l \quad (2.100)$$

$$\delta_{0,2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{1 - \nu_2}{1 + \nu_2}} l \quad (2.101)$$

Die Ausdehnungen der inhomogenen Spannungsfelder hängen nur von den elastischen Konstanten und der Kantenlänge l der Kontaktfläche ab und sind unabhängig voneinander. Die Gleichungen (2.100) und (2.101) gelten in der angegebenen Form nur, wenn $\delta_{0,1} \ll l_{z,1}$ und $\delta_{0,2} \ll l_{z,2}$ sind. Die in der Schicht gespeicherte elastische Energie pro Flächeneinheit hängt linear von der Kantenlänge l der Kontaktfläche und quadratisch von den Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ ab:

$$\frac{E_{\text{elast, kohärent}}^{(\text{IIb})}}{A} = (C_1 \epsilon_{0,1}^2 + C_2 \epsilon_{0,2}^2) l \quad (2.102)$$

In die elastische Energie des Systems gehen wie im Fall II a) die elastischen Konstanten beider Phasen ein.

Bei Dünnschicht- und Multischichtsystemen, die durch Bedampfungsverfahren wie Kathodenzerstäubung (Sputtern), thermisches Verdampfen, Elektronenstrahlverdampfung oder gepulste Laserdeposition (PLD) hergestellt werden, hängt die Mikrostruktur der Schichten empfindlich von den Herstellungsparametern, wie der Abscheidungsrate, der auf den Schmelzpunkt T_S des aufzudampfenden Materials bezogenen Substrattemperatur und dem Umgebungsgasdruck ab [150–152]. Wie in Kapitel 3 im Detail ausgeführt, bilden sich in den Schichten bevorzugt große ausgedehnte Kristallite, wenn überwiegend Volumendiffusion auftritt und die Abscheidungsrate klein ist. Tritt überwiegend Oberflächendiffusion auf und ist die Abscheidungsrate groß, entstehen bevorzugt lange säulenförmige Kristallite.

In den Fällen I a) und I b) mit ausgedehnten Phasengrenzen findet man im eigentlichen Sinne keine elastischen Randschichteffekte. Die Volumenphasen der aneinandergrenzenden Materialien sind hier als Ganzes verspannt, wie z.B. bei Vorliegen von ausgedehnten einkristallinen Bereichen in dünnen Schichten. Nur in den Fällen II a) und II b) kann man echte elastische Randschichteffekte finden. Aufgrund der in langen, säulenförmigen Kristalliten mit kleinen gemeinsamen Phasengrenzen möglichen elastischen Relaxation ist die Verformung entsprechend Gleichung (2.95) oder Gleichung (2.100) und (2.101) auf Bereiche nahe der Phasengrenze beschränkt.

Zur Abschätzung des Effekts auf die ionische Leitfähigkeit nach den Gleichungen (2.78) bis (2.81) muss zunächst der isostatische Druck p mit der elastischen Verspannung verknüpft werden. Der isostatische Druck p in den aneinandergrenzenden Kristalliten ergibt sich allgemein aus den elastischen Spannungen in Richtung der Hauptachsen:

$$p = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (2.103)$$

In den Systemen in Fall II a) und II b) erhält man die Spannungen σ_{xx} und σ_{yy} parallel zur Kontaktfläche über die Gleichungen (A.22) und (A.23) für Phase 1 aus der Dehnung $\epsilon_{0,1}$ und für Phase 2 aus der Dehnung $\epsilon_{0,2}$. Die Spannung σ_{zz} senkrecht zur Kontaktfläche ist nach Gleichung (A.20) null. Die isostatischen Drucke in der Phasengrenze sind daher:

$$p_1 = -\frac{2}{3} \frac{Y_1}{1 - \nu_1} \epsilon_{0,1} \quad \text{und} \quad p_2 = -\frac{2}{3} \frac{Y_2}{1 - \nu_2} \epsilon_{0,2} \quad (2.104)$$

Damit ergibt sich näherungsweise eine exponentielle Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ_{int} in der Grenzflächenregion zwischen den Kristalliten von Phase 1 und 2 von den Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ in der Kontaktfläche:

$$\ln \sigma_{\text{int},1} - \ln \sigma_{\text{vol},1} \approx \frac{2}{3} \frac{1}{RT} \frac{Y_1}{1 - \nu_1} \left(\Delta V_{\text{m,Defekt}} + \frac{1}{2} \Delta V_{\text{Defekt}}^0 \right) \epsilon_{0,1} \quad (2.105)$$

$$\ln \sigma_{\text{int},2} - \ln \sigma_{\text{vol},2} \approx \frac{2}{3} \frac{1}{RT} \frac{Y_2}{1 - \nu_2} \left(\Delta V_{\text{m,Defekt}} + \frac{1}{2} \Delta V_{\text{Defekt}}^0 \right) \epsilon_{0,2} \quad (2.106)$$

In extrinsischen Materialien mit einer extern eingestellten hohen Defektkonzentration reduziert sich die Summe aus Migrationsvolumen und halber Defektbildungsenthalpie einzig auf das Migrationsvolumen:

$$\ln \sigma_{\text{int},1} - \ln \sigma_{\text{vol},1} \approx \frac{2}{3} \frac{1}{RT} \frac{Y_1}{1 - \nu_1} \Delta V_{\text{m,Defekt}} \epsilon_{0,1} \quad (2.107)$$

$$\ln \sigma_{\text{int},2} - \ln \sigma_{\text{vol},2} \approx \frac{2}{3} \frac{1}{RT} \frac{Y_2}{1 - \nu_2} \Delta V_{\text{m,Defekt}} \epsilon_{0,2} \quad (2.108)$$

Für die Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ sind die am Anfang dieses Abschnitts abgeleiteten Ausdrücke anzuwenden. In Fall I a) sind dies Gleichung (2.84) und (2.85), in Fall I b) Gleichung (2.88) und (2.89), in Fall II a) Gleichung (2.93) und (2.94) und in Fall II b) Gleichung (2.98) und (2.99).

Für eine in Fall II b) behandelte kohärente Phasengrenze mit einer kleinen Fehlpassung zwischen langen säulenförmigen Kristalliten zweier ionenleitender Phasen 1 und 2 bedeutet dies, dass in der dilatativ verspannten Grenzflächenregion der einen Phase eine erhöhte ionische Leitfähigkeit und in der gegenüberliegenden kompressiv verspannten Grenzflächenregion der anderen Phase eine erniedrigte ionische Leitfähigkeit auftreten muss. Die Breite der Region mit erhöhter oder erniedrigter Leitfähigkeit entsprechend Abbildung 2.11 sollte mit den Ausdehnungen $\delta_{0,1}$ bzw. $\delta_{0,2}$ des elastisch verspannten Bereichs entsprechend der Gleichungen (2.100) und (2.101) korrelieren.

Für die in Fall II a) behandelte Phasengrenze zwischen einer Schicht aus langen säulenförmigen Kristalliten der Phase 1 auf einem ausgedehnten, starren Substrat der Phase 2 findet man eine verspannte Grenzflächenregion nur in den Schichtkristalliten. Die Ausdehnung $\delta_{0,1}$ des Bereiches mit veränderter ionischer Leitfähigkeit wird für Fall II a) von Gleichung (2.95) bestimmt. In Fall II a) ist die Dehnung $\epsilon_{0,1}$ direkt proportional der Fehlpassung f_{12} bzw. im Fall b) sind beide Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ direkt proportional den Fehlpassungen f_{12} und f_{21} . Die Änderung der Leitfähigkeit in der Grenzfläche sollte daher exponen-

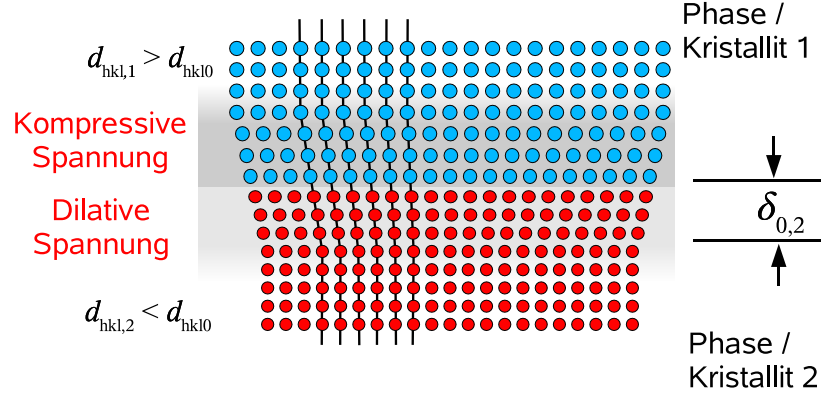


Abbildung 2.11: Kohärente Grenzfläche (Querschnitt) zwischen zwei kubischen Gittern mit den Netzebenenabständen $d_{hkl,1}$ und $d_{hkl,2}$ und einer Fehlpassung f . In dem Gitter mit dem größeren Netzebenenabstand $d_{hkl,1}$ liegt eine kompressiv verspannte und in dem Gitter mit dem kleineren Netzebenenabstand $d_{hkl,2}$ liegt eine dilatativ verspannte Übergangszone δ vor.

tiell von den Fehlpassungen, den Migrations- und den Defektbildungsvolumina abhängen (Abbildung 2.16):

$$\ln \sigma_{\text{int},1} - \ln \sigma_{\text{vol},1} \sim \left(\Delta V_{\text{m,Defekt}} + \frac{1}{2} \Delta V_{\text{Defekt}}^0 \right) f_{12} \quad (2.109)$$

$$\ln \sigma_{\text{int},2} - \ln \sigma_{\text{vol},2} \sim \left(\Delta V_{\text{m,Defekt}} + \frac{1}{2} \Delta V_{\text{Defekt}}^0 \right) f_{21} \quad (2.110)$$

Im extrinsischen Fall reduzieren sich die Gleichungen zu:

$$\ln \sigma_{\text{int},1} - \ln \sigma_{\text{vol},1} \sim \Delta V_{\text{m,Defekt}} f_{12} \quad (2.111)$$

$$\ln \sigma_{\text{int},2} - \ln \sigma_{\text{vol},2} \sim \Delta V_{\text{m,Defekt}} f_{21} \quad (2.112)$$

Die wichtigsten den Transportprozess charakterisierenden Größen sind die Migrationsenthalpie $\Delta H_{\text{m,Defekt}}$ und die Defektbildungsenthalpie $\Delta H_{\text{Defekt}}^0$. Man erhält sie direkt aus der Steigung in einer Arrhenius-Auftragung der ionischen Leitfähigkeit. Die Änderung dieser Größen in einer Grenzfläche mit der Dehnung $\epsilon_{0,1}$ oder $\epsilon_{0,2}$ bzw. mit dem isostatischen Druck p kann über die Zusammenhänge

mit der freie Migrationsenthalpie $\Delta G_{\text{m,Defekt}}$ und der freien Defektbildungsenthalpie $\Delta G_{\text{Defekt}}^0$ abgeleitet werden⁶:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{m,Defekt}}}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{m,Defekt}}}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial \Delta S_{\text{m,Defekt}}}{\partial p} \right)_T \\ &= \Delta V_{\text{m,Defekt}} - T \left(\frac{\partial \Delta V_{\text{m,Defekt}}}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (2.113)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{Defekt}}^0}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{Defekt}}^0}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial \Delta S_{\text{Defekt}}^0}{\partial p} \right)_T \\ &= \Delta V_{\text{Defekt}}^0 - T \left(\frac{\partial \Delta V_{\text{Defekt}}^0}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (2.114)$$

In Festkörpern sind die Änderungen $(\partial \Delta V_{\text{m,Defekt}} / \partial T)_p$ und $(\partial \Delta V_{\text{Defekt}}^0 / \partial T)_p$ des Migrations- und des Defektbildungsvolumen mit der Temperatur im allgemeinen klein, wenn in dem Temperaturintervall keine Änderung des Fehlordnungstyps oder des Transportmechanismus stattfindet. In der Literatur existieren nur wenige experimentelle Arbeiten zur Messung von $(\partial \Delta V_{\text{m,Defekt}} / \partial T)_p$ und $(\partial \Delta V_{\text{Defekt}}^0 / \partial T)_p$. Für die Änderung $(\partial \Delta V_{\text{m,V}_{\text{Me}}^\times} / \partial T)_p$ des Migrationsvolumens der Metalleerstellen mit der Temperatur in Metallkristallen findet man Werte im Bereich von 10^{-2} bis $10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [153–155]. In dem Oxid UO_2 findet man eine Änderung $\Delta V_{\text{m,V}_\text{O}}'$ des Migrationsvolumen der Sauerstoffleerstellen in einem Temperaturintervall von 300 K (1500–1800 °C) im Bereich von etwa 10% [156]. Die Druckabhängigkeit $(\partial \Delta H_{\text{m,Defekt}} / \partial p)_T$ der Migrationsenthalpie und die Druckabhängigkeit $(\partial \Delta H_{\text{Defekt}}^0 / \partial p)_T$ der Defektbildungsenthalpie können daher nur in grober Näherung gleich dem Migrationsvolumen $\Delta V_{\text{m,Defekt}}$ bzw. gleich dem Defektbildungsvolumen $\Delta V_{\text{Defekt}}^0$ gesetzt werden:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{m,Defekt}}}{\partial p} \right)_T \approx \Delta V_{\text{m,Defekt}} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{Defekt}}^0}{\partial p} \right)_T \approx \Delta V_{\text{Defekt}}^0 \quad (2.115)$$

Die gesuchten Änderungen $\Delta H_{\text{m,int}} - \Delta H_{\text{m,vol}}$ und $\Delta H_{\text{Defekt,int}}^0 - \Delta H_{\text{Defekt,vol}}^0$ der Migrations- und der Defektbildungsenthalpie mit den Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ oder $\epsilon_{0,2}$ in der Grenzflächenregionen zwischen den Phasen 1 und 2 erhält man nach Berücksichtigung von Gleichung (2.104):

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m,int},1} - \Delta H_{\text{m,vol},1} &\approx -\frac{2}{3} \frac{1}{RT} \frac{Y_1}{1 - \nu_1} \Delta V_{\text{m,Defekt}} \epsilon_{0,1} \quad \text{und} \\ \Delta H_{\text{Defekt,int},1}^0 - \Delta H_{\text{Defekt,vol},1}^0 &\approx -\frac{2}{3} \frac{1}{RT} \frac{Y_1}{1 - \nu_1} \Delta V_{\text{Defekt}}^0 \epsilon_{0,1} \end{aligned} \quad (2.116)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m,int},2} - \Delta H_{\text{m,vol},2} &\approx -\frac{2}{3} \frac{1}{RT} \frac{Y_2}{1 - \nu_2} \Delta V_{\text{m,Defekt}} \epsilon_{0,2} \quad \text{und} \\ \Delta H_{\text{Defekt,int},2}^0 - \Delta H_{\text{Defekt,vol},2}^0 &\approx -\frac{2}{3} \frac{1}{RT} \frac{Y_2}{1 - \nu_2} \Delta V_{\text{Defekt}}^0 \epsilon_{0,2} \end{aligned} \quad (2.117)$$

In Fall II a) und b) sind die Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ direkt proportional den Fehlpasungen f_{12} und f_{21} . Damit ergeben sich auch lineare Zusammenhänge

⁶Unter Berücksichtigung der Maxwell-Beziehungen $\left(\frac{\partial \Delta S_{\text{m,Defekt}}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \Delta V_{\text{m,Defekt}}}{\partial T} \right)_p$ und $\left(\frac{\partial \Delta S_{\text{Defekt}}^0}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \Delta V_{\text{Defekt}}^0}{\partial T} \right)_p$

zwischen der Fehlpassung und den Änderungen der Grenzflächenmigrationsenthalpie und Defektbildungsenthalpie:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m,int},1} - \Delta H_{\text{m,vol},1} &\sim -\Delta V_{\text{m,Defekt}} f_{12} \quad \text{und} \\ \Delta H_{\text{Defekt,int},1}^0 - \Delta H_{\text{Defekt,vol},1}^0 &\sim -\Delta V_{\text{Defekt}}^0 f_{12} \end{aligned} \quad (2.118)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m,int},2} - \Delta H_{\text{m,vol},2} &\sim -\Delta V_{\text{m,Defekt}} f_{21} \quad \text{und} \\ \Delta H_{\text{Defekt,int},2}^0 - \Delta H_{\text{Defekt,vol},2}^0 &\sim -\Delta V_{\text{Defekt}}^0 f_{21} \end{aligned} \quad (2.119)$$

In keramischen Materialien wie Al_2O_3 , YSZ oder CSZ findet man Werte für das Elastizitätsmodul im Bereich von 200 GPa und Poisson-Verhältnisse von etwa 0,3. Wenn an der Phasengrenze z.B. für die Phase 1 eine elastische Dehnung von +0,01 (1%) vorliegt, entspricht dies gemäß Gleichung (2.104) einem isostatischen Druck von -1,9 GPa. In einem stark dotierten System ist die Defektkonzentration annähernd konstant. Terme mit dem Defektbildungsvolumen $\Delta V_{\text{Defekt}}^0$ können dann vernachlässigt werden. Ausgehend von einer derartigen elastischen Verspannung in der Grenzfläche kann mit Hilfe der Gleichungen (2.107), (2.108), (2.116) und (2.117) der Effekt auf die ionische Leitfähigkeit und die Migrationsenthalpie abgeschätzt werden.

Wird für das Migrationsvolumen ein Wert von $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ angenommen, sollte man für eine Temperatur von 600 °C dort eine lokale Steigerung der ionischen Leitfähigkeit um etwa 1,1 Größenordnungen finden. Im Abstand $\delta_{0,1}$ sollte nur noch eine Steigerung von etwa 0,4 Größenordnungen vorliegen. Die Migrationsenthalpie $\Delta H_{\text{m,int}}$ an der Grenzfläche sollte um ca. 19 kJ mol^{-1} (0,2 eV) gegenüber der Migrationsenthalpie $\Delta H_{\text{m,vol}}$ im Volumen abnehmen.

Semikohärente Grenzflächen

Wenn die elastische Energie pro Flächeneinheit $E_{\text{elast,kohärent}}/A$ in einer kohärenten Grenzfläche einen kritischen Wert überschreitet, geht diese unter Bildung von Fehlpassungsversetzungen in eine semikohärente Grenzfläche über, wie in Abbildung 2.12 dargestellt [83, 111, 112, 157]. Von diesem Punkt an ist es energetisch günstiger, wenn ein Teil der in der Grenzfläche homogen verteilten elastischen Verspannung in Fehlpassungsversetzungen (Stufenversetzungen) lokalisiert wird.

In einer semikohärenten Grenzfläche bilden die Fehlpassungsversetzungen entsprechend Abbildung 2.13 ein regelmäßiges Netzwerk in der Grenzfläche. Für den Fall, dass die beiden Gitterebenen nicht gegeneinander verkippt sind, keine elastische Restdehnung zwischen den Versetzungen verbleibt und der Burgers-Vektor \vec{b} parallel zur Phasengrenze verläuft, ergibt sich als Abstand D zwischen den Fehlpassungsversetzungen:

$$D = \frac{|\vec{b}|}{f_{12}} \quad (2.120)$$

Zum Ausgleich der Fehlpassung f_{12} tragen nur die Komponenten der Burgers-Vektoren \vec{b} parallel zur Grenzfläche bei, d.h. Gleichung (2.120) gilt so nur, wenn der Burgers-Vektor parallel zur Phasengrenze ausgerichtet ist. Wenn die Fehlpassung nicht vollständig von Fehlpassungsversetzungen ausgeglichen wird und

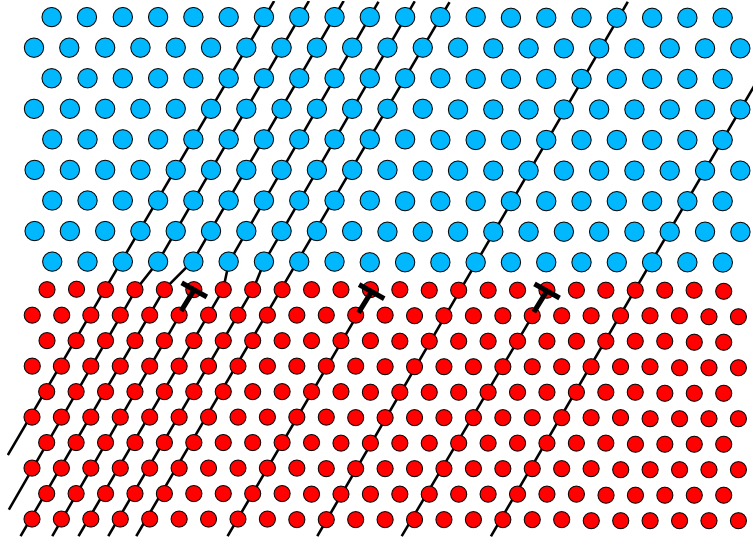


Abbildung 2.12: Beispiel für eine semikohärente Grenzfläche (Querschnitt) zwischen zwei hexagonalen Gittern aus jeweils nur einer Teilchensorte (rot und blau). Alle sechs Gitterebenen ist eine Fehlpassungsversetzung eingefügt, um in den dazwischen liegenden Bereichen eine 1:1-Passung zu erreichen.

noch elastische Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ in der Grenzfläche verbleiben, müssen diese abhängig von dem unterschiedlichen elastischen Verhalten der aneinandergrenzenden Phasen in Gleichung (2.120) berücksichtigt werden.

In einer semikohärenten Grenzfläche verbleiben als strukturelle Faktoren, die die ionische Beweglichkeit beeinflussen können, nur die Fehlpassungsversetzungen und die nicht über Fehlpassungsversetzungen kompensierten Gitterverspannungen. Der Kern einer Stufenversetzung im Volumen wie auch einer Fehlpassungsversetzung in einer Grenzfläche sind Bereiche mit lokal verringerter Packungsdichte. Stufenversetzungen im Volumen wie auch Fehlpassungsversetzung in einer Grenzfläche entsprechend Abbildung 2.14 haben ein dipolförmiges elastisches Spannungsfeld. Auf der Seite mit der zusätzlichen Netzebene findet man einen Bereich mit kompressiver Spannung, auf der gegenüberliegenden Seite findet man einen Bereich mit dilativer Spannung.

Direkt an der Grenze des Versetzungskerns im Abstand $+r_0$ bzw. $-r_0$ in Richtung des Spannungsdipols liegen entsprechend Gleichung (B.11) Drücke zwischen $+19$ bis $+75$ GPa bzw. -19 bis -75 GPa vor. Hierbei werden wieder typische Werte von keramischen Materialien für das Elastizitätsmodul Y von 300 GPa und für das Poisson-Verhältnis von 0,3 angenommen. Für den Parameter α , der die elastischen Eigenschaften und die Ausmaße des Versetzungskerns wiedergibt, werden wieder Werte zwischen 1 und 4 angenommen.

Der dilatativ verspannte Bereich einer Versetzung weist daher entsprechend der Gleichungen (2.78) bis (2.81) bzw. analog der Argumentation für kohärent verspannte Grenzflächen im vorangehenden Abschnitt eine erhöhte ionische Leitfähigkeit auf. Versetzungen stellen daher im Vergleich zur ungestörten Volumenstruktur entlang der Versetzungslinie schnelle Transportpfade dar ("pipe

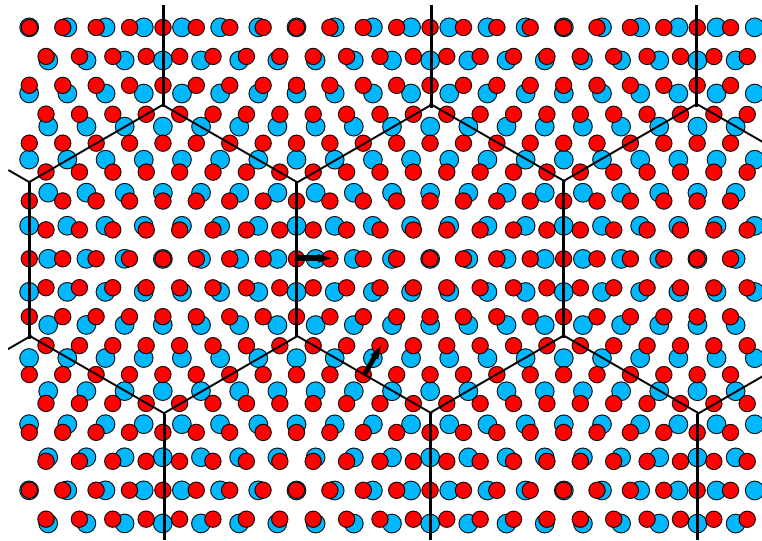


Abbildung 2.13: Beispiel für eine semikohärente Grenzfläche (Aufsicht) zwischen zwei hexagonalen Gittern aus jeweils nur einer Teilchensorte (rot und blau). Es ist jeweils nur die direkt an der Grenzfläche liegende Gitterebene dargestellt. Es bildet sich ein hexagonales Netzwerk aus Fehlpassungsversetzungen aus (schwarze durchgehende Linien). Die Burgers-Vektoren \vec{b} der Versetzungen, mit einer Länge entsprechend der Gitterkonstanten a_{rot} , sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Bei der für die Darstellung gewählten sehr großen Fehlpassung von 12,9 % ergibt sich nach Gleichung (2.120) ein mittlerer Abstand zwischen den Fehlpassungsversetzungen von ca. 8 Gitterkonstanten a_{rot} .

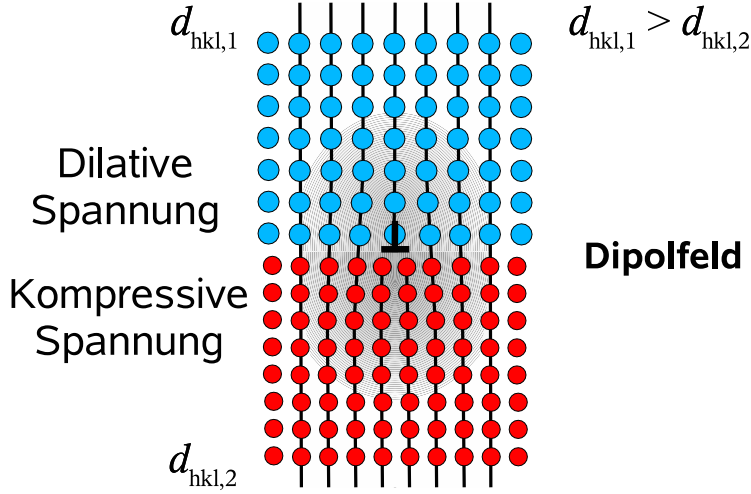


Abbildung 2.14: Grenzfläche (Querschnitt) zwischen zwei kubischen Gittern mit den Netzebenenabständen $d_{hkl,1}$ und $d_{hkl,2}$ und einer Fehlpassungsversetzung. Die Versetzung erzeugt ein dipolförmiges Spannungsfeld.

diffusion“) [92, 93]. In der Literatur findet man z.B. Untersuchungen an Alkalihaliden [54, 158], Oxiden [159, 160] und Verbindungshalbleitern [161], die das Vorliegen von ”pipe diffusion“ entlang von im Volumen befindlichen Versetzungslinien zeigen. In Anhang B sind die grundlegenden elastischen Eigenschaften von Versetzungen weiter im Detail ausgeführt.

Nach Stubican et al. zeigt die Korngrenzdiffusion von Chrom in Al_2O_3 -Kleinwinkelkorngrenzen eine Abhängigkeit vom Verkipfungswinkel [96]. Aus der Winkelabhängigkeit schließen die Autoren, dass der Korngrenztransport mit der Versetzungsdichte in der Grenzfläche zunimmt. Ursächlich für den Grenzflächen-transport kann hier schnelle Diffusion entlang den Versetzungslinien angenommen werden.

Für die weitere Diskussion der Effekte auf die ionische Leitfähigkeit in semikohärenten Systemen müssen zunächst wieder die vier Grenzfälle unterschieden werden, die sich aus der Geometrie und den elastischen Eigenschaften der aneinandergrenzenden Phasen ergeben. Es müssen die kritischen Werte für die Fehlpassung bzw. für die geometrischen Abmessungen der Phasengrenzen abgeschätzt werden, ab der der Übergang zwischen einer kohärenten zu einer semikohärenten Struktur stattfindet. Die semikohärenten Systeme können über die Versetzungsdichte $1/D$ charakterisiert werden (für eine detaillierte Behandlung siehe Anhang C).

Zur Bestimmung des maximalen Werts für die elastische Verspannung in einer kohärenten Grenzfläche bzw. zur Abschätzung der Versetzungsdichte $1/D$ in einer semikohärenten Grenzfläche im mechanischen Gleichgewicht muss das Minimum der elastischen Gesamtenergie gefunden werden:

$$\frac{E_{\text{elast,gesamt}}}{A} = \frac{E_{\text{elast,kohärent}}}{A} + \frac{E_{\text{Netzwerk}}}{A} \quad (2.121)$$

Die Gesamtenergie $E_{\text{elast,gesamt}}$ setzt sich zusammen aus der elastischen Energie $E_{\text{elast,Netzwerk}}$ des Versetzungsnetzwerkes und der elastischen Verspannungsenergie $E_{\text{elast,kohärent}}$, die zum Ausgleich der noch verbleibenden Fehlpassung zwischen den Gittern aufgebracht werden muss.

Ein quadratisches oder ein hexagonales Netzwerk wie in Abbildung (2.13) aus Fehlpassungsversetzungen hat eine elastische Energie pro Flächeneinheit entsprechend (für eine detaillierte Behandlung siehe Anhang B):

$$\frac{E_{\text{Netzwerk}}}{A} = \frac{G |\vec{b}|^2}{2\pi(1-\nu)D} \ln \frac{\alpha R}{|\vec{b}|} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{e |\vec{b}|}{r_0} \quad (2.122)$$

Die in einer einzelnen Versetzung gespeicherte elastische Energie pro Längeneinheit ist proportional dem Quadrat des Burgers-Vektors \vec{b} . Der Burgers-Vektor \vec{b} liegt wieder parallel zur Phasengrenze, damit werden reine Stufenversetzungen angenommen. Der Parameter R ist der Abstand zur nächsten Oberfläche oder der Abstand bis zum Einflussbereich der nächsten Versetzung. In dem Parameter α sind die elastischen Eigenschaften und die geometrische Ausdehnung r_0 des Versetzungskerns zusammengefasst. Der Parameter α ist materialabhängig. Die Ausdehnung des Versetzungskerns kann nicht kleiner als der Burgers-Vektor sein. Üblicherweise liegt r_0 zwischen $|\vec{b}|$ und $4|\vec{b}|$, d.h. die Werte für α bewegen sich rechnerisch zwischen 0,68 und 2,72. Experimentell findet man Werte zwischen 1 und 4.

Für die elastische Energie $E_{\text{elast,kohärent}}/A$ der kohärenten Grenzfläche können die Ergebnisse aus den in dem vorangehenden Abschnitt behandelten geometrischen Fällen I a), I b), II a) und II b) eingesetzt werden (für eine detaillierte Behandlung siehe Anhang C). Entsprechend können wieder die Fälle ohne und mit elastischer Relaxation unterschieden werden.

Keine elastische Relaxation Fall I) Wenn ausgedehnte Kontaktflächen zwischen den Phasen 1 und 2 vorliegen, kann die elastische Energie des Systems nicht merklich durch inhomogene Verformungen verringert werden (Abbildung 2.10, I a und I b):

Fall I a) Die Versetzungsdichte $1/D$ in einem System entsprechend Abbildung 2.10, I a) aus einem starren Substrat und einer verformbaren Schicht ergibt sich aus dem Betrag $|\vec{b}|$ des Burgers-Vektors, der Fehlpassung f_{12} und der Dehnung $\epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}}$ der Schicht im mechanischen Gleichgewicht. Dieser Fall ist bereits vielfach in der Literatur behandelt worden [113, 134–137]:

$$\frac{1}{D} = \frac{f_{12} - \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}}}{|\vec{b}|} \quad (2.123)$$

Die Dehnung $\epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}}$ im mechanischen Gleichgewicht erhält man durch Minimierung der elastischen Gesamtenergie $E_{\text{elast}}^{(\text{Ia})}$ des Systems. Die elastische Energie als Funktion der Dehnung $\epsilon_{0,1}$ in den Schichtkristalliten setzt sich aus Gleichung (2.86) und (2.122) zusammen:

$$\frac{E_{\text{elast}}^{(\text{Ia})}}{A} = 2G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1} \epsilon_{0,1}^2 l_{z,1} + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} (f_{12} - \epsilon_{0,1}) \ln \frac{\alpha R}{|\vec{b}|} \quad (2.124)$$

Abhängig von dem gegenseitigen Abstand D der Fehlpassungsversetzungen und der Schichtdicke $l_{z,1}$ muss für den Abstandsparameter R zwischen zwei Grenzfällen unterschieden werden:

$$\text{a) Für } D/2 > l_{z,1} \text{ gilt } R = l_{z,1} \quad (2.125)$$

$$\text{b) Für } D/2 < l_{z,1} \text{ gilt } R = D/2 \quad (2.126)$$

Im Grenzfall a) ist die Schichtdicke $l_{z,1}$ der kleinste Abstand zur nächsten Oberfläche. Im Grenzfall b) ist die Schichtdicke $l_{z,1}$ stets größer als der Abstand $D/2$ bis zum Einflussbereich der nächsten Versetzung. Die Dicke des Substrats $l_{z,2}$ ist stets größer als der halbe Versetzungsabstand $D/2$ und als die Schichtdicke $l_{z,1}$ und braucht deshalb nicht berücksichtigt werden.

Aus dem Minimum der elastischen Energie in Gleichung (2.124) ergibt sich für die auf den Betrag des Burgers-Vektor normierte Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$:

$$\text{a) Für } D/2 > l_{z,1} \text{ gilt } \frac{|\vec{b}|}{D} = f_{12} - \frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} \quad (2.127)$$

$$\text{b) Für } D/2 < l_{z,1} \text{ gilt } \frac{|\vec{b}|}{D} = f_{12} - \frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \ln \frac{\alpha D}{2e |\vec{b}|} \quad (2.128)$$

Beim Übergang von einer kohärenten zu einer semikohärenten Phasengrenze wird die Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ nach Gleichung (2.127) größer als null. Aus der sich durch Nullsetzen ergebenden Bestimmungsgleichung erhält man die kritische Schichtdicke $l_{z,1}^{\text{Max}}$:

$$\frac{l_{z,1}^{\text{Max}}}{|\vec{b}|} = -\frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{1}{f_{12}} W_{-1} \left[-\frac{8\pi(1+\nu_1)}{\alpha} f_{12} \right] \quad (2.129)$$

Oberhalb der Schichtdicke $l_{z,1}^{\text{Max}}$ liegt eine semikohärente Phasengrenze vor, da die Bildung von Fehlpassungsversetzungen energetisch günstiger ist als eine weitere Erhöhung der kohärenten Verspannung. Wenn ein Burgers-Vektor mit einer Länge von 3 Å angenommen wird, können kohärente Phasengrenzen mit einer Fehlpassung kleiner als 1% nur bis zu einer Schichtdicke kleiner als etwa 3 nm existieren. Schichtdicken bis ca. 7 nm erfordern eine Fehlpassung kleiner als 0,5%.

Fall I b) In einem System entsprechend Abbildung 2.10, I b) aus einem verformbaren Substrat und einer verformbaren Schicht ergibt sich die Versetzungsdichte $1/D$ aus dem Betrag $|\vec{b}|$ des Burgers-Vektors, der Fehlpassung f_{12} und den Dehnungen $\epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}}$ und $\epsilon_{0,2}^{\text{Glgw}}$ beider Phasen im mechanischen Gleichgewicht. Wie I a) gehört auch I b) zu den bereits vielfach in der Literatur behandelten Fällen [111, 138–144]:

$$\frac{1}{D} = \frac{f_{12} - \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}} + \epsilon_{0,2}^{\text{Glgw}}}{|\vec{b}|} \quad (2.130)$$

Die Dehnungen $\epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}}$ und $\epsilon_{0,2}^{\text{Glgw}}$ im mechanischen Gleichgewicht erhält man wieder durch Minimierung der elastischen Gesamtenergie $E_{\text{elast}}^{(\text{IIa})}$ des Systems.

Die elastische Energie als Funktion der Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ in den Schichtkristalliten und im Substrat setzt sich aus den Gleichungen (2.90) und (2.122) zusammen:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{elast}}^{(\text{Ib})}}{A} = & 2G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1} \epsilon_{0,1}^2 l_{z,1} + 2G_2 \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2} \epsilon_{0,2}^2 l_{z,2} \\ & + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} (f_{12} - \epsilon_{0,1} + \epsilon_{0,2}) \ln \frac{\alpha R}{|\vec{b}|} \end{aligned} \quad (2.131)$$

Abhängig von dem gegenseitigen Abstand D der Fehlpasungsversetzungen und den Dicken $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ der Schicht und des Substrats muss für den Abstand R wieder zwischen Grenzfällen unterschieden werden. Wenn zur Vereinfachung angenommen wird, dass die Substratdicke $l_{z,2}$ immer größer oder gleich der Schichtdicke $l_{z,1}$ ist, kann die gleiche Fallunterscheidung wie für das System I a) vorgenommen werden:

$$\text{a) Für } D/2 > l_{z,1} \text{ gilt } R = l_{z,1} \quad (2.132)$$

$$\text{b) Für } D/2 < l_{z,1} \text{ gilt } R = D/2 \quad (2.133)$$

Aus dem Minimum der elastischen Energie in Gleichung (2.131) ergibt sich für die auf den Betrag des Burgers-Vektor normierte Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$:

$$\text{a) Für } D/2 > l_{z,1} \text{ gilt } \frac{|\vec{b}|}{D} = f_{12} - \frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \gamma_{12} \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} \quad (2.134)$$

$$\text{b) Für } D/2 < l_{z,1} \text{ gilt } \frac{|\vec{b}|}{D} = f_{12} - \frac{1}{8\pi(1-\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \gamma_{12} \ln \frac{\alpha D}{2e|\vec{b}|} \quad (2.135)$$

$$\text{mit } \gamma_{12} = 1 + \frac{B_1 l_{z,1}}{B_2 l_{z,2}} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2$$

Die elastischen Konstanten der beiden Phasen werden in $B_1 = 2G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}$ und $B_2 = 2G_2 \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}$ zusammengefasst. Das Ergebnis unterscheidet sich von dem Ergebnis für Fall I a) in Gleichung (2.127) um einen Faktor γ_{12} .

Beim Übergang von einer kohärenten zu einer semikohärenten Phasengrenze wird die Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ nach Gleichung (2.134) größer als null. Aus der sich durch Nullsetzen ergebenden Bestimmungsgleichung erhält man die kritische Schichtdicke $l_{z,1}^{\text{Max}}$. Die Bestimmungsgleichung kann nicht mehr analytisch nach $l_{z,1}^{\text{Max}}$ aufgelöst werden, da die Variable auch in dem Faktor γ_{12} auftaucht. Das Auflösen gelingt, wenn ein festes Verhältnis $k_{12} = l_{z,1}^{\text{Max}}/l_{z,2}$ zwischen der Dicke der Schichtkristallite $l_{z,1}^{\text{Max}}$ und des Substrats $l_{z,2}$ angenommen wird. Der Faktor γ_{12} ist dann nicht mehr von $l_{z,1}^{\text{Max}}$ abhängig:

$$\frac{l_{z,1}^{\text{Max}}}{|\vec{b}|} = -\frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{\gamma_{12}}{f_{12}} W_{-1} \left[-\frac{8\pi(1+\nu_1)}{\alpha} \frac{f_{12}}{\gamma_{12}} \right] \quad (2.136)$$

$$\text{mit } \gamma_{12} = 1 + \frac{B_1}{B_2} k_{12} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2$$

Durch den zusätzlichen Faktor γ_{12} wird die maximale Dicke $l_{z,1}^{\text{Max}}$, für die eine kohärente Phasengrenze existieren kann, gegenüber Fall I a) vergrößert. Im Vergleich zu Gleichung (2.129) aus Fall I a) wird die Fehlpassung f_{12} in Gleichung (2.136) um den Faktor γ_{12} skaliert. Die gleiche maximale Dicke $l_{z,1}^{\text{Max}}$ kann daher im Fall I b) noch bei einer um den Faktor γ_{12} größeren Fehlpassung f_{12} erreicht werden.

Sind die elastischen Eigenschaften, d.h. die Schermodule G_1 und G_2 und die Poisson-Verhältnisse ν_1 und ν_2 von Substrat und Schicht einander sehr ähnlich, und sind auch die Gitterkonstanten $d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl},2}$ nicht stark unterschiedlich, ist der Faktor γ_{12} annähernd gleich $1 + k_{12}$. Wenn das Substrat stets doppelt so dick wie die Schicht ist, wird $k_{12} = 1/2$ und damit $\gamma_{12} = 3/2$. Beträgt die Länge des Burgers-Vektors $|\vec{b}|$ wieder 3 Å, findet der Übergang in eine semikohärente Phasengrenze bei einer Fehlpassung von 1% erst bei einer Schichtdicke größer als etwa 4,8 nm statt. Fehlpassungen von ca. 0,5% ermöglichen kohärente Phasengrenzen bis zu einer Schichtdicke von 12 nm.

Elastische Relaxation, Fall II) Wenn die Ausdehnung der Kontaktfläche zwischen den Kristalliten der Phase 1 und 2 deutlich kleiner ist als die dazu senkrechten Ausdehnungen, so kann die elastische Energie des Systems durch inhomogene Verformungen verringert werden (Abbildung 2.10, II a und II b):

Fall II a) In einem System entsprechend Abbildung 2.10, II a) liegen verformbare Kristallite (Phase 1) mit einer im Vergleich zur Ausdehnung l der Kontaktfläche mit einem starren Substrat (Phase 2) großen vertikalen Ausdehnung $l_{z,1}$ vor. Die Versetzungsdichte $1/D$ ergibt sich wie im Fall I a) aus dem Betrag $|\vec{b}|$ des Burgers-Vektors, der Fehlpassung f_{12} und der Dehnung $\epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}}$ der Schicht im mechanischen Gleichgewicht, entsprechend Gleichung (2.123).

Die Dehnung $\epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}}$ im mechanischen Gleichgewicht erhält man durch Minimierung der elastischen Gesamtenergie $E_{\text{elast}}^{(\text{IIb})}$ des Systems. Die elastische Energie als Funktion der Dehnung $\epsilon_{0,1}$ in den Schichtkristalliten setzt sich aus Gleichung (2.96) und (2.122) zusammen:

$$\frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIa})}}{A} = \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1 + \nu_1}{1 - \nu_1}} G_1 \epsilon_{0,1}^2 l + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1 - \nu_1)} (f_{12} - \epsilon_{0,1}) \ln \frac{\alpha R}{|\vec{b}|} \quad (2.137)$$

Abhängig von dem gegenseitigen Abstand D der Fehlpassungsverstetzungen und der Ausdehnung der Kontaktfläche l muss für den Abstand R wieder zwischen Grenzfällen unterschieden werden. Die vertikalen Ausdehnungen $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ der Schicht und des Substrats sind sehr viel größer als l und D und brauchen daher nicht berücksichtigt werden:

$$\text{a) Für } l < D \text{ gilt } R = l/2 \quad (2.138)$$

$$\text{b) Für } l > D \text{ gilt } R = D/2 \quad (2.139)$$

Für die erste entstehende Versetzung gilt der Grenzfall a). Der Abstand zur nächsten Oberfläche beträgt höchstens die halbe Kantenlänge $l/2$ der Kontaktfläche. Wenn sich eine größere Zahl von Versetzungen gebildet hat, d.h. für den Grenzfall b), kann der Abstand bis zum Einflussbereich der nächsten Versetzung gleich $D/2$ gesetzt werden.

Aus dem Minimum der elastischen Energie in Gleichung (2.124) ergibt sich für die auf den Betrag des Burgers-Vektor normierte Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$:

$$\text{a) Für } l < D \text{ gilt } \frac{|\vec{b}|}{D} = f_{12} - \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} \quad (2.140)$$

$$\text{a) Für } l > D \text{ gilt } \frac{|\vec{b}|}{D} = f_{12} - \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \ln \frac{\alpha D}{2e|\vec{b}|} \quad (2.141)$$

Beim Übergang von einer kohärenten zu einer semikohärenten Phasengrenze wird die Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ nach Gleichung (2.140) größer als null. Aus der sich durch Nullsetzen ergebenden Bestimmungsgleichung erhält man eine kritische Kantenlänge l^{Max} der Kontaktfläche (Phasengrenze) zwischen den verformbaren Kristalliten und dem starren Substrat:

$$\frac{l^{\text{Max}}}{|\vec{b}|} = -\frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{1}{f_{12}} W_{-1} \left[-\frac{4\pi\sqrt{1-\nu_1^2}}{\sqrt{3/2}} \frac{f_{12}}{\alpha} \right] \quad (2.142)$$

Oberhalb der Ausdehnung l^{Max} liegt eine semikohärente Phasengrenze vor, da die Bildung von Fehlpassungsversetzungen energetisch günstiger ist als eine weitere Erhöhung der kohärenten Verspannung. Wenn wieder ein Burgers-Vektor \vec{b} mit einem Betrag von 3 Å angenommen wird, entsteht bei einer Fehlpassung von 1% ab einer Ausdehnung von etwa 20 nm eine semikohärente Phasengrenze. Bei einer Fehlpassung kleiner als 0,5% existieren kohärente Phasengrenzen bis zu einer Ausdehnung etwa 60 nm.

Fall II b) In einem System entsprechend Abbildung 2.10, II b) liegen verformbare Kristallite der Phasen 1 und 2 mit einer im Vergleich zur Kantenlänge l der gemeinsamen Kontaktfläche großen vertikalen Ausdehnung $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ vor. Die Versetzungsdichte $1/D$ ergibt sich wie im Fall II a) aus dem Betrag $|\vec{b}|$ des Burgers-Vektors, der Fehlpassung f_{12} und den Dehnungen $\epsilon_{0,1}^{\text{Glwg}}$ und $\epsilon_{0,2}^{\text{Glwg}}$ der aneinandergrenzenden Kristallite im mechanischen Gleichgewicht, entsprechend Gleichung (2.130).

Die Dehnungen $\epsilon_{0,1}^{\text{Glwg}}$ und $\epsilon_{0,2}^{\text{Glwg}}$ im mechanischen Gleichgewicht erhält man wieder durch Minimierung der elastischen Gesamtenergie $E_{\text{elast}}^{(\text{IIb})}$ des Systems. Die elastische Energie als Funktion der Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ in den aneinandergrenzenden Kristalliten setzt sich aus Gleichung (2.102) und (2.122) zusammen:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIb})}}{A} &= \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1 \epsilon_{0,1}^2 l + \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2 \epsilon_{0,2}^2 l \\ &\quad + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} (f_{12} - \epsilon_{0,1} + \epsilon_{0,2}) \ln \frac{\alpha R}{|\vec{b}|} \end{aligned} \quad (2.143)$$

Abhängig von dem gegenseitigen Abstand D der Fehlpassungsversetzungen und der Ausdehnung der Kontaktfläche l muss für den Abstand R wieder wie in Fall II a) zwischen zwei Grenzfällen unterschieden werden. Die vertikalen Ausdehnungen $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ der aneinandergrenzenden Kristallite sind sehr viel größer

als die Ausdehnung l der Kontaktfläche und als der Abstand D zwischen den Versetzungen und brauchen daher nicht berücksichtigt werden:

$$\text{a) Für } l < D \text{ gilt } R = l/2 \quad (2.144)$$

$$\text{b) Für } l > D \text{ gilt } R = D/2 \quad (2.145)$$

Für die erste entstehende Versetzung gilt der Grenzfall a). Der Abstand zur nächsten Oberfläche beträgt höchstens die halbe Kantenlänge $l/2$ der Kontaktfläche. Wenn sich eine größere Zahl von Versetzungen gebildet hat, gilt Grenzfall b). Der Abstand bis zum Einflussbereich der nächsten Versetzung kann dann gleich $D/2$ gesetzt werden.

Aus dem Minimum der elastischen Energie in Gleichung (2.124) ergibt sich für die auf den Betrag des Burgers-Vektor normierte Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$:

$$\text{a) Für } l < D \text{ gilt } \frac{|\vec{b}|}{D} = f_{12} - \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \chi_{12} \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} \quad (2.146)$$

$$\text{b) Für } l > D \text{ gilt } \frac{|\vec{b}|}{D} = f_{12} - \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \chi_{12} \ln \frac{\alpha D}{2e|\vec{b}|} \quad (2.147)$$

$$\text{mit } \chi_{12} = 1 + \frac{C_1}{C_2} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2$$

Beim Übergang von einer kohärenten zu einer semikohärenten Phasengrenze wird die Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ nach Gleichung (2.146) größer als null. Aus der sich durch Nullsetzen ergebenden Bestimmungsgleichung erhält man eine kritische Kantenlänge l^{Max} der Kontaktfläche (Phasengrenze) zwischen den verformbaren Kristalliten der Phasen 1 und 2:

$$\frac{l^{\text{Max}}}{|\vec{b}|} = -\frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{\chi_{12}}{f_{12}} W_{-1} \left[-\frac{4\pi\sqrt{1-\nu_1^2}}{\sqrt{3/2}} \frac{1}{\alpha} \frac{f_{12}}{\chi_{12}} \right] \quad (2.148)$$

Durch den zusätzlichen Faktor χ_{12} vergrößert sich gegenüber Fall II a) die maximale horizontale Ausdehnung l^{Max} , für die eine kohärente Phasengrenze existieren kann. Oberhalb der Ausdehnung l^{Max} liegt eine semikohärente Phasengrenze vor, da die Bildung von Fehlpassungsversetzungen energetisch günstiger ist als eine weitere Erhöhung der kohärenten Verspannung. Im Vergleich zu Gleichung (2.142) aus Fall II a) wird die Fehlpassung f_{12} in Gleichung (2.148) um den Faktor χ_{12} skaliert. Die gleiche maximale horizontale Ausdehnung l^{Max} kann daher im Fall II b) noch bei einer um den Faktor χ_{12} größeren Fehlpassung f_{12} erreicht werden. Wie im Fall II a) sind hier die vertikalen Ausdehnungen $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ unabhängig von der maximalen horizontalen Ausdehnung l^{Max} .

Wenn die Schermodule G_1 und G_2 und die Poisson-Verhältnisse ν_1 und ν_2 in Substrat und Schicht annähernd gleich bzw. die Gitterkonstanten $d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl},2}$ ähnlich groß sind, ist der Faktor χ_{12} gleich 2. Beträgt die Länge des Burgers-Vektors $|\vec{b}|$ wieder 3 Å, können kohärente Phasengrenzen bei einer Fehlpassung von 1% nun bis zu einer Ausdehnung von etwa 67 nm existieren. Fehlpassungen von ca. 0,5% ermöglichen Ausdehnungen bis 158 nm.

Die Versetzungsnetzwerke in den Phasengrenzen von Systemen aus ionischen Materialien sollten genau so — wie die regelmässig angeordnete Versetzungen

in Kleinwinkelkorgrenzen in metallischen Systemen — schnelle Transportpfade darstellen und den Grenzflächentransport bestimmen. Der Korngrenzdiffusionskoeffizient einer Kleinwinkelkorgrenze zwischen zwei Metallkristalliten nimmt entsprechend Gleichung (2.5) linear mit der Versetzungsdichte und damit mit dem Verkipfungswinkel zwischen den Kristalliten zu. Stubican et al. diskutieren derartige Versetzungsnetzwerke auch für Kleinwinkelkorgrenzen in ionischen Systemen [96].

Zur Abschätzung des Effekts auf die ionische Leitfähigkeit von semikohärenten Phasengrenzen in ionischen Systemen kann man das sich ausbildende Versetzungsnetzwerk auch als Parallelschaltung vieler einzelner Leitungspfade ansehen. Der Gesamtwiderstand sollte umgekehrt proportional zur Gesamtzahl aller Leitungspfade sein. Die Zunahme der ionischen Leitfähigkeit σ_{int} in einer semikohärenten Grenzfläche ist damit proportional zur Leitungspfad- bzw. Versetzungsdichte $1/D$.

$$\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}} \sim \frac{1}{D} \quad (2.149)$$

Den aus Fehlpassungsversetzungen bestehenden Leitungspfaden wird ein individueller Leitwert zugeordnet. Wenn die in der Grenzfläche verbleibende elastische Verspannung vernachlässigbar klein ist, folgt aus Gleichungen (2.123) und (2.130), dass für semikohärente Grenzflächen die Versetzungsdichte $1/D$ in allen behandelten Systemen mit zunehmender Gitterfehlpassung f_{12} linear zunimmt. Die Zunahme der ionischen Leitfähigkeit in semikohärenten Grenzflächen sollte daher ebenfalls linear mit dem Parameter f_{12} ansteigen (Abbildung 2.16):

$$\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}} \sim f_{12} \quad (2.150)$$

Mit zunehmender Dichte $1/D$ von Fehlpassungsversetzungen in der Grenzfläche sollte sich die Migrationsenthalpie $\Delta H_{\text{m,int}}$ in der Grenzflächenregion der Migrationsenthalpie $\Delta H_{\text{m,dis}}$ für den Transport in Versetzungslinien annähern, da ein immer größerer Anteil des grenzflächennahen Transports über Versetzungslinien abläuft:

$$\Delta H_{\text{m,int}} \geq \Delta H_{\text{m,dis}} \quad (2.151)$$

Entsprechend der Argumentation am Anfang dieses Abschnitts ist die Migrationsenthalpie $\Delta H_{\text{m,dis}}$ für den Transport in Versetzungslinien niedriger als die Volumenmigrationsenthalpie $\Delta H_{\text{m,vol}}$.

Inkohärente Grenzflächen, amorphe Übergangszonen

In inkohärenten Grenzflächen gibt es, wie in Abbildung 2.15 angedeutet, keine geordnete Struktur von ineinander übergehenden Gitterebenen mehr. In der Grenzfläche findet man keine einfach kommensurablen Verhältnisse zwischen den Netzebenenabständen der aneinandergrenzenden Phasen.

In der gesamten Übergangszone zwischen den beiden Phasen führt dies zu lokal ungeordneten, amorphen Bereichen. Die Packungsdichte ist im Vergleich zu den ungestörten Volumenphasen verringert. Die Versetzungen in der Grenzfläche bilden kein regelmäßiges Netzwerk mehr. In einer Übergangszone, die die gesamte Ausdehnung der Phasengrenze einnimmt, findet man daher eine große Zahl von strukturellen Defekten und schnellen Diffusionspfaden. Der Effekt auf die Transporteigenschaften sollte in einer inkohärenten Grenzfläche wegen der hohen Defektkonzentration noch stärker als bei semikohärenten Grenzflächen

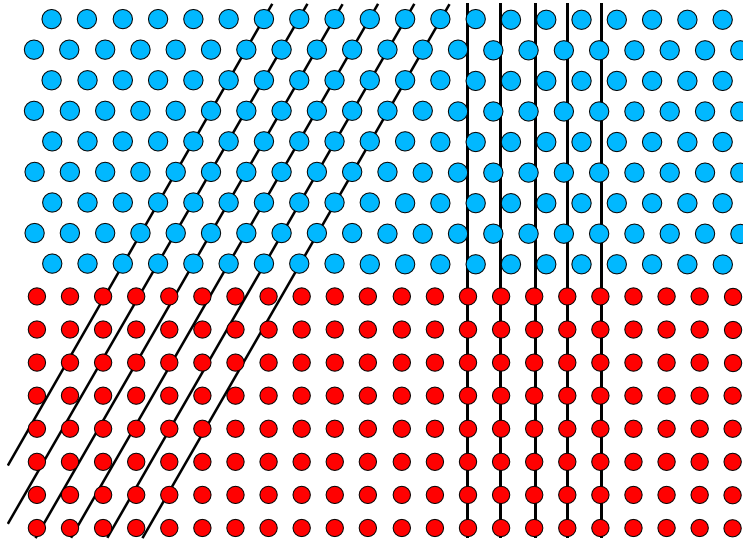


Abbildung 2.15: Beispiel für eine inkohärente Grenzfläche (Querschnitt) zwischen einem hexagonalen und einem quadratischen Gitter aus jeweils nur einer Teilchensorte (rot und blau). Die Gitterebenen der einen und der anderen Phase lassen sich nicht über die Grenzfläche verlängern.

ausfallen (Abbildung 2.16). Eine einfache modellhafte Beschreibung, vergleichbar mit dem vorangehenden Abschnitt 2.3.2, ist aufgrund der irregulären Grenzflächenstruktur nicht mehr möglich.

2.3.3 Zusammenfassung — Gültigkeit der Modellvorstellungen in realen Systemen

In ionischen bzw. keramischen Materialien werden als Ursache für den erhöhten ionischen Transport parallel zu Phasengrenzen und für den blockierten ionischen Transport senkrecht zu Korngrenzen überwiegend Raumladungseffekte diskutiert. Analog zu den für metallische Systeme bereits seit langen bekannten Modellen für den Korngrenztransport, die auf den Einfluss von lokalen Gitterstrukturen mit verringerter Packungsdichte und von Versetzungsnetzwerken basieren, wird in dem Abschnitt 2.3.2 ein ebenfalls auf strukturellen Effekten basierendes Modell für den Phasengrenztransport in ionischen Materialien vorgestellt.

In einem einfachen Modellsystem mit einer kohärent verspannten Phasengrenze ohne gegenseitige Verkipfung der aneinandergrenzenden Gitter kann der ionische Transport in der Grenzfläche einzig von elastischen Spannungsfeldern beeinflusst werden. In Systemen, in denen aufgrund der (säulenartigen) Kristallitstruktur eine elastische Relaxation des Volumenbereichs möglich ist, sollten die Transporteigenschaften durch elastische Verspannung in einer grenzflächen-nahen Region beeinflusst werden. Eine dilatative Verspannung erniedrigt die freie Migrationsenthalpie und erhöht die ionische Leitfähigkeit in der Grenzflächenregion. Wie in Abbildung 2.16 zusammengefasst, hängt unter diesen Voraussetzungen die Grenzflächenleitfähigkeit logarithmisch von der elastischen Verspan-

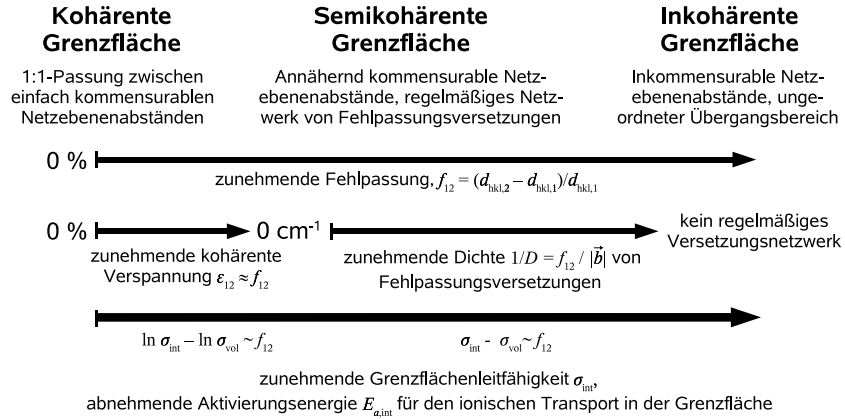


Abbildung 2.16: Zusammenfassung der möglichen Korrelation zwischen Grenzflächenstruktur und ionischen Transporteigenschaften (ionische Leitfähigkeit) bei verschiedenen Grenzflächentypen.

nung bzw. von der Fehlpassung zwischen den Gittern ab. In einer Phasengrenze zwischen zwei Gittern mit gleicher Symmetrie und verschwindender Fehlpassung sollten keine strukturellen Einflüsse auf die Grenzflächenleitfähigkeit wirken. Ein solches System stellt in Abbildung 2.16 den einen Endpunkt einer Reihe dar, innerhalb der die Gitterfehlpassung über einen weiten Bereich variiert wird.

Für größere Fehlpassungen bildet sich zwischen zwei Phasen eine semikohärente Grenzfläche mit einem Netzwerk aus Fehlpassungsversetzungen aus. Die Fehlpassungsversetzungen stellen wie in den Modellen für Kleinwinkelkorngrenzen in metallischen Systemen schnelle Transportpfade dar. Die Versetzungsdichte und damit die Grenzflächenleitfähigkeit hängt in diesem Bereich linear von der Gitterfehlpassung ab.

Für sehr große Fehlpassungen bzw. zwischen Gittern mit sehr unterschiedlicher Symmetrie können sich nur inkohärente Grenzflächen ausbilden. Diese Art von Phasengrenzen sollte, wie in Abbildung 2.16 dargestellt, die höchsten Grenzflächenleitfähigkeiten aufweisen und stellt somit den anderen Endpunkt in dieser Reihe dar. Aufgrund der irregulären Struktur kann kein einfacher Zusammenhang mehr zwischen Fehlpassung und Grenzflächentransport aufgestellt werden.

Strukturelle Effekte wie auch Raumladungseffekte werden an Korn- und Phasengrenzen wahrscheinlich stets gleichzeitig auftreten, da aufgrund der immer auftretenden Adsorption von Gitterdefekten an den Grenzflächen in ionischen Materialien auch immer Raumladungen und damit Raumladungszonen aufgebaut werden. Die Modellvorstellungen gelten in der hier dargestellten Form nur für Systeme, in denen Raumladungseffekte zu vernachlässigen sind und daher strukturelle Einflüsse auf den Grenzflächentransport überwiegen.

Abhängig von den Konzentrationen der mobilen Gitterdefekte werden Raumladungszonen unterschiedlich stark abgeschirmt. Raumladungseffekte, die zur Ausbildung einer ausgedehnten oberflächennahen Zone mit einer erhöhten oder erniedrigten Ladungsträgerkonzentration führen und somit die lokale ionische

Leitfähigkeit entlang einer grenzflächennahen Region merklich beeinflussen, können nur in Materialien mit einer sehr niedrigen Konzentrationen mobiler Ladungsträger zu messbaren Effekten führen. Dies ist im allgemeinen nur für undotierte Materialien oder für Materialien mit sehr kleiner Stöchiometrieabweichung der Fall, in denen hauptsächlich die intrinsischen Punktdefektgleichgewichte die Defektkonzentrationen bestimmen.

Die Defektkonzentration in vielen ionenleitenden Materialien ist aber aufgrund einer Dotierung oder von Gasphasengleichgewichten extrinsisch kontrolliert. Besonders für den Fall hochdotierter Materialien bzw. für Materialien mit großer Ladungsträgerdichte, sind nur Raumladungszonen mit sehr kleiner Ausdehnung möglich. Gut messbare reine Raumladungseffekte, die zu einer erhöhten Leitfähigkeit parallel zu Grenzflächen führen, sollten sich daher auf eine kleine Auswahl von Systemen beschränken.

In einem System mit kohärenten Phasengrenzen und verschwindender Gitterfehlpassung sollten nur noch Raumladungseffekte auf die ionischen Transporteigenschaften entlang der Phasengrenzen zu beobachten sein. Abhängig von den Defektkonzentrationen wird der Raumladungseffekt in Systemen mit sehr kleiner oder verschwindender Fehlpassung überwiegen.

Weitere wichtige Effekte, die die ionischen Transporteigenschaften von Phasengrenzen beeinflussen, sind Segregationsprozesse von Verunreinigungen oder in Mehrkomponentensystemen und Interdiffusionsprozesse zwischen den aneinandergrenzenden Phasen [24]. Segregation in Korngrenzen von Ionenleitern führt häufig zu blockierenden Effekten bei Leitungsprozessen senkrecht zu den Korngrenzen. Interdiffusionszonen haben verglichen mit den ursprünglichen Phasen ganz andere ionische Transporteigenschaften. Segregations- und Interdiffusionseffekte können so strukturelle Effekte und Raumladungseffekte überlagern.

Diese beiden Effekte sind im Rahmen des hier diskutierten Modells der Vereinfachung halber vernachlässigt worden. Für ein umfassendere Beschreibung realer Phasengrenzsysteme sind solche Prozesse aber in Erwägung zu ziehen.

Zur Verifizierung der hier vorgestellten Modellvorstellung für ionenleitende Materialien sind Untersuchungen an definierten Phasengrenzen mit vergleichbarer Struktur und Orientierung der Kristallite notwendig, bei denen die Fehlpassung über einen weiten Bereich systematisch variiert werden kann. Die Defektkonzentration sollte extrinsisch kontrolliert sein. Erste Untersuchungen dieser Art an drei verschiedenen Modellsystemen sind im Rahmen dieser Arbeit begonnen worden. Die Ergebnisse werden im Kapitel 4 vorgestellt und zusammen mit Literaturdaten diskutiert.

Kapitel 3

Die gepulste Laserdeposition (PLD) als Methode zur Präparation oxidischer Dünnschichten

3.1 Entwicklung der Technik und prinzipieller Aufbau

Neben dem thermischen Verdampfen, dem (Magnetron-)Sputtern, den CVD-Techniken (Chemical Vapour Deposition) und der Molekularstrahlepitaxie ermöglicht die gepulste Laserdeposition (Pulsed Laser Deposition) die Präparation dünner kristalliner und orientierter Schichten. Hierbei wird das zu verdampfende Targetmaterial direkt mit dem fokussierten Strahl eines gepulsten Lasers in die Gasphase überführt und auf dem in der Nähe befindlichen Substrat niedergeschlagen [162]. In einem Standardaufbau (On-Axis Geometry) befindet sich die Substratoberfläche direkt gegenüber dem Target. Der Laserstrahl fällt in einem Winkel von etwa 45° ein (Abb. 3.1).

Diese Methode wurde erstmals von Smith und Turner [163] im Jahre 1965 für die Präparation von dielektrischen und halbleitenden Dünnschichten eingesetzt. Weitere Verbreitung fand diese Methode erst ab Ende der achtziger Jahre, nachdem Dijkkamp und Mitarbeiter [164] diese erfolgreich zur Herstellung dünner Schichten von Hochtemperatursupraleitern eingesetzt hatten. Die gepulste Laserdeposition ist die einzige Bedampfungstechnik, mit der es gelingt, auch mit multinären Verbindungen (wie z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) auf einfache Art und Weise eine stöchiometrische Abscheidung der ursprünglichen Targetzusammensetzung auf dem Substrat zu erreichen.

Eine wichtige Voraussetzung für die praktische Anwendung und damit für die steigende Verbreitung dieser Technik war die Verfügbarkeit leistungsstarker und kurzweiliger UV-Laser. Die darauf aufbauende gepulste Laserdeposition hat sich in den letzten 20 Jahren zu einem physikalischen Standardverfahren entwickelt und wird erfolgreich nicht nur zur Präparation oxidischer Dünnschich-

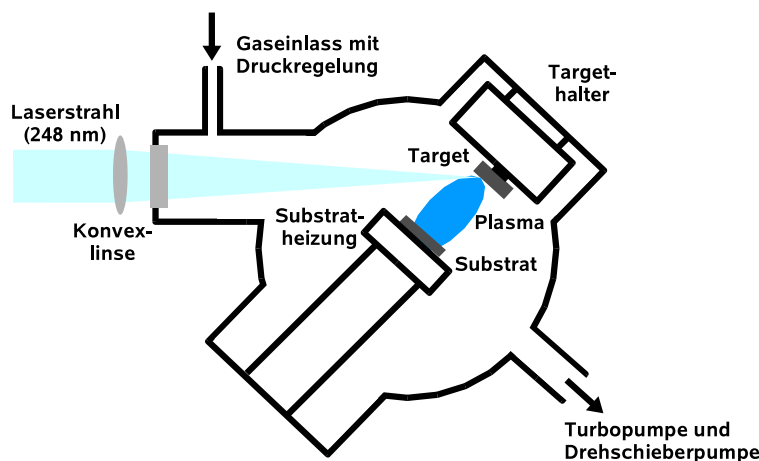


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer Apparatur zur gepulsten Laserdeposition (PLD).

ten, sondern auch für alle Arten von Nitriden, Carbiden, Sulfiden, Metallen, Metallegierungen und Polymeren genutzt.

3.2 Der Laserablationsprozess

Der sehr schnelle, diskontinuierliche Verdampfungsprozess bei der Laserablation findet fern vom thermodynamischen Gleichgewicht statt. Ein schneller, diskontinuierlicher Verdampfungsprozess wird durch einen möglichst kurzwelligen und leistungsstarken gepulsten Laser gewährleistet. Alle Komponenten werden innerhalb eines Laserpulses gleichzeitig und im gleichem Ausmaß verdampft. Diese Prozessführung ermöglicht daher auch bei multinären Verbindungen den Erhalt der ursprünglichen Stöchiometrie in der Dampfphase wie auch auf dem zu bedampfenden Substrat.

Laserstrahlung im UV-Bereich kann in Materie direkte elektronische Übergänge induzieren. Langwelligere Strahlung wie z.B. Infrarotstrahlung kann nur Molekül- bzw. Gitterschwingungen anregen. Starke Absorption von UV-Strahlung setzt bei Festkörpern bei Photonenenergien $h\nu$ größer als die Bandlücke E_g ein. Für die meisten Übergangsmetalloxide liegt diese zwischen 1 eV und 6 eV. Dies entspricht Wellenlängen zwischen 1,24 μm und 207 nm.

Die Absorption im langwelligen Bereich (Infrarotstrahlung) ist bei Festkörpern von den anregbaren optischen Moden im Phononenspektrum abhängig. Diese wiederum werden von den Atom- bzw. den Ionenmassen und den Bindungsstärken bestimmt. Für die meisten Übergangsmetalloxide setzt eine starke IR-Absorption zwischen 1 und 10 μm Wellenlänge ein.

Die wichtigsten leistungsstarken, gepulsten Laser arbeiten im UV- wie auch im IR-Bereich. In Tabelle 3.1 ist eine Auswahl der wichtigsten Impulslasertypen zusammengefasst, die in experimentellen Studien zur Laserdeposition Verwendung finden. Nd-YAG-Laser werden häufig frequenzverdoppelt (532 nm), -verdreifacht (355 nm) oder -vervierfacht (266 nm), um die Photonenenergie

	Wellenlänge (Photonenenergie)	Pulsdauer	Pulsenergie
TEA-CO ₂ -Laser ^{2,3}	10,6 μm (0,12 eV)	ca. 100 ns	ca. 10 J
Nd-YAG-Laser ⁴	1064 nm (1,17 eV)	1–10 ms	ca. 10 J
XeF-Excimerlaser	351 nm (3,53 eV)	20–30 ns	ca. 0,4 J
XeCl-Excimerlaser	308 nm (4,03 eV)	20–30 ns	ca. 0,5 J
KrF-Excimerlaser	248 nm (5,00 eV)	20–30 ns	ca. 1 J
ArF-Excimerlaser	193 nm (6,42 eV)	20–30 ns	ca. 0,5 J
F ₂ -Excimerlaser	157 nm (7,90 eV)	10 ns	ca. 0.05 J

Tabelle 3.1: Wichtige leistungsstarke Impulslasertypen.

und damit die Absorptionsrate der Laserenergie in den zu verdampfenden Materialien zu erhöhen. Mit jeder Frequenzverdopplung mit Hilfe von nichtlinear optischen Materialien wie LiNbO₃, KDP, BBO, LBO wird aber die nutzbare Laserenergie etwa halbiert¹. Der KrF-Eximerlaser wird in neueren experimentellen Studien am häufigsten eingesetzt, da dieser Typ bei einer verhältnismäßig kurzen Wellenlänge (248 nm) die höchste Ausgangsleistung aller Eximerlasertypen hat.

Im Allgemeinen erreicht man mit kurzweiliger UV-Strahlung in Festkörpern deutlich größere Absorptionskoeffizienten α_{Target} (nach Lambert-Beer: $I = I_0 e^{-\alpha_{\text{Target}} x}$) und damit kleinere Eindringtiefen $1/\alpha_{\text{Target}}$ als im Infrarotbereich (Eindringtiefe für 63% Absorption der Ausgangsintensität, $h\nu_{\text{Laser}} > E_{g,\text{Target}}$). Die erreichte Energiedichte und das Temperaturprofil in der Oberflächenregion hängen von der Eindringtiefe $1/\alpha_{\text{Target}}$, der Pulsdauer τ_{Laser} und der Wärmeleitfähigkeit κ_{Target} des Targetmaterials ab. Wenn die thermische Diffusionslänge $\delta_{\text{Target}} = \sqrt{\kappa_{\text{Target}} \tau_{\text{Laser}} / c_{p,\text{Target}}}$ kleiner als die Eindringtiefe $1/\alpha_{\text{Target}}$ der Laserstrahlung ist, erhält man nach Pulsende wie in Abbildung 3.2 a) ein annähernd rechteckiges Temperaturprofil. Die eingetragene Wärmeenergie kann sich während der Pulsdauer nicht nennenswert durch Wärmeleitung verteilen. Im umgekehrten Fall, entsprechend Abbildung 3.2 b), erhält man ein flach auslaufendes Temperaturprofil wie in dargestellt. Im Falle eines nahezu rechteckigen Temperaturprofils führt dies zur schlagartigen Verdampfung des erhitzten Targetmaterials. Ein flach auslaufendes Temperaturprofil führt dazu, dass ein Teil des Targetmaterials nicht mehr verdampft, sondern nur aufschmilzt.

3.2.1 Plasmabildung und -ausbreitung

Zur Verdampfung eines Materials mit einem fokussierten, leistungsfähigen Excimerlaser muss eine minimale, eingestrahlte Energiedichte überschritten werden (Ablationsschwelle, Abb. 3.3). Für die meisten (Übergangs-)metalloxide reichen Energiedichten zwischen 1–5 J cm⁻² bzw. Leistungsdichten zwischen

¹KDP = Kaliumdihydrogenphosphat (KH₂PO₄), BBO = β -Bariumborat (β -BaB₂O₄) und LBO = Lithiumtriborat (LiB₃O₅)

²Transversal angeregter, bei Atmosphärendruck gepulst betriebener CO₂-Laser, "transversely excited atmospheric pressure"

³Pulsdauer des Hauptpulses, daneben existiert ein "Pulsschwanz" von einigen μs Dauer

⁴Normaler Pulsbetrieb, für Q-Switchbetrieb erhält man Pulsdauern zwischen 5 und 10 ns und Pulsenergien von etwa 1 J

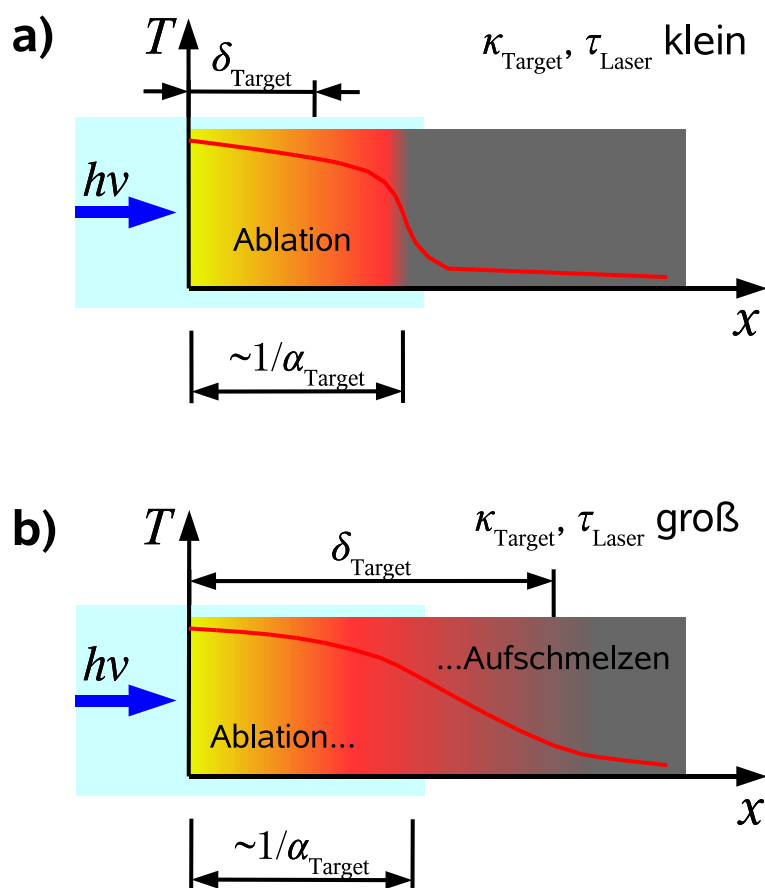


Abbildung 3.2: Temperaturprofil nach Ende der Lasereinstrahlung in der Targetoberfläche. Fall a) für $1/\alpha_{\text{Target}} \gg \delta_{\text{Target}}$ und Fall b) für $1/\alpha_{\text{Target}} \ll \delta_{\text{Target}}$.

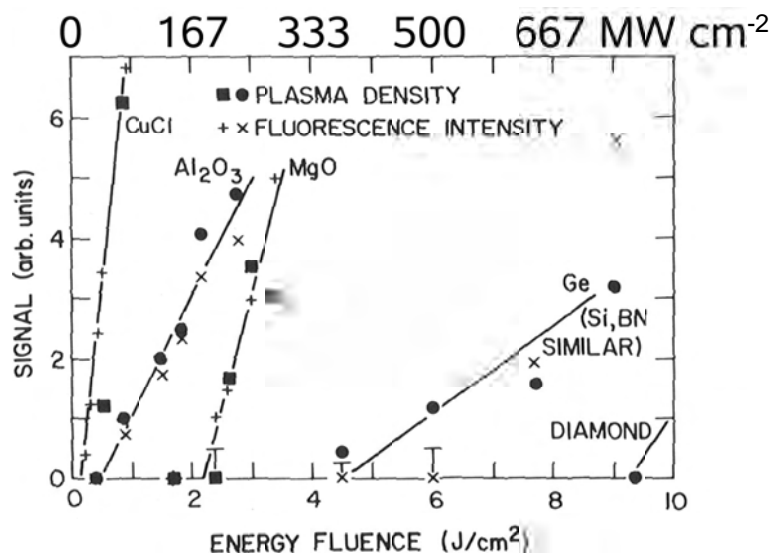


Abbildung 3.3: Plasmaausbildung(-dichte) der Plasmasäule als Funktion der eingestrahlichten Energiedichte (untere Achse) und der eingestrahlichten Leistungsdichte (obere Achse) für verschiedene Targetmaterialien. Die Leistungsdichte ist für die mittlere Pulslänge eines Eximerlasers von 12 ns berechnet. Abbildung aus Chrisley und Hubler [162].

50–250 MW cm^{-2} aus ($\tau_{\text{Laser}} \approx 20 \text{ ns}$). Für Metalle, Silizium, Bor und Diamant müssen aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeiten Energiedichten bis zu 10 J cm^{-2} (500 MW cm^{-2}) erreicht werden [162]. Die Temperatur in der Targetoberfläche kann dabei 5000 K überschreiten. Für Polymermaterialien wie z.B. PMMA, PC oder PE dürfen Energiedichten von höchstens $0,1 \text{ J cm}^{-1}$ angewendet werden, um die Temperatur in der Targetoberfläche so weit zu senken, dass die Polymerketten nicht zu weit fragmentieren⁵.

Bei der Ablation mit hohen Energiedichten bildet das verdampfende Targetmaterial, wie in Abbildung 3.4 a) und b) dargestellt, eine dichte Plasmawolke vor der Targetoberfläche. Die anfängliche Dicke der Plasmawolke variiert mit dem Umgebungsdruck und liegt bei etwa $10 \mu\text{m}$. Nach etwa 10 ns ist diese Plasmawolke optisch so dicht, dass keine Laserstrahlung die Targetoberfläche mehr erreichen kann. Das Plasma wird durch die Laserstrahlung mittels Multiphotonenionisation und dem inversen Bremsstrahlungsprozess weiter aufgeheizt und ionisiert. Es können Plasmatemperaturen bis 10^4 K und Gasdrücke zwischen 1 und 100 bar erreicht werden. In dem Laserplasma finden sich neben Einzelatomen und Ionen auch kleine zwei- bis dreiatomige Moleküle und Molekülionen [165, 166].

Die in Abbildung 3.4 c) dargestellte nachfolgende Expansion der Plasmawolke vor dem Target findet in einer Zeitskala von Millisekunden statt. Im Hochvakuum liegt eine nahezu adiabatische Expansion vor. Es werden Ausbreitungsgeschwindigkeiten von $1\text{--}10 \text{ km s}^{-1}$ gemessen. Die kinetischen Energien E_{kin} für Neutralatome liegen zwischen $5\text{--}10 \text{ eV}$ und die für Ionen zwischen $10\text{--}100 \text{ eV}$.

⁵PMMA = Polymethylmethacrylat, PC = Polycarbonat und PE = Polyethylen

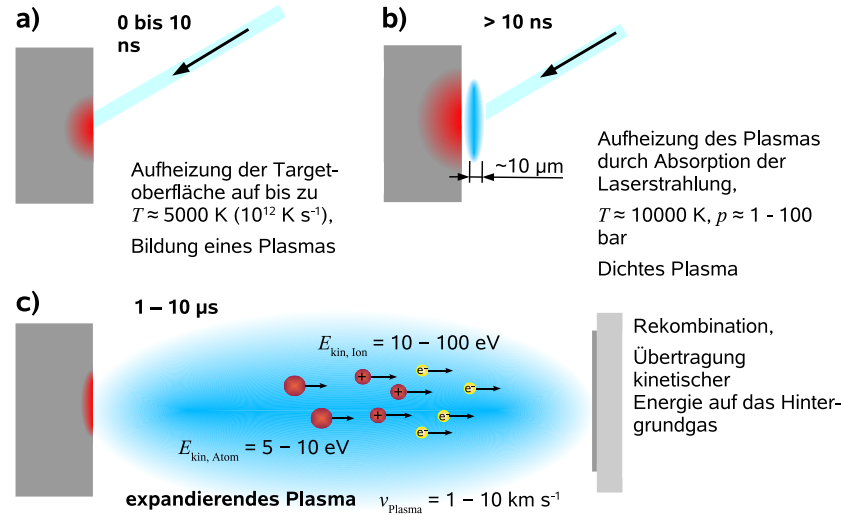


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Ablationsprozesses mit einem gepulsten kurzwelligen UV-Laser.

Die hochenergetischen Ionen können auf dem zu bedampfenden Substrat zu Sputtereffekten führen und so die effektive Bedampfungsrate erniedrigen.

Das Plasma breitet sich mit einer sehr engen Winkelverteilung aus und bildet eine Expansionssäule. In der Plasmasäule findet eine Massen- und Ladungsseparation aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten statt. Die Expansionssäule ist immer senkrecht zur Targetoberfläche ausgerichtet (Abbildung 3.6). Die enge Winkelverteilung der Flugbahnen des ablatierten Materials wird am besten durch eine \cos^n -Verteilungsfunktion beschrieben [167]:

$$j_{\text{Plasma}}(\alpha) = j_{0,\text{Plasma}} \cos^n \alpha \quad (3.1)$$

Hierbei ist $j_{\text{Plasma}}(\alpha)$ der Materialfluss ($\text{kg m}^{-2} \text{ sr}^{-1}$) im sich ausbreitenden Plasma in Richtung des Winkels α . Der Winkel α wird von der Normalen auf der Targetoberfläche am Auftreffpunkt des Laserstrahls gemessen. Der Materialfluss in Richtung der Normalen auf der Targetoberfläche ist $j_{0,\text{Plasma}}$. Für den Exponenten n findet man experimentell Werte zwischen 10 und 25.

Üblicherweise wird die Laserablation in einer Hintergrundgasatmosphäre mit Gasdrücken p zwischen 0,1–0,001 mbar durchgeführt. Dass sich mit mehrfacher Schallgeschwindigkeit ausbreitende Plasma bildet eine Verdichtungsfront aus (Schockwelle). Stoßprozesse mit dem ruhenden Hintergrundgas führen zu einer Gleichverteilung der stark unterschiedlichen Teilchengeschwindigkeiten im Plasma. Die Massenseparation im Plasma wird verringert bzw. unterdrückt und Sputtereffekte durch hochenergetische Ionen vermieden. Bei Oxiden verhindert man mit Sauerstoff als Hintergrundgas auch eine in Bezug auf Sauerstoff unterstöchiometrische Abscheidung auf dem Substrat.

Die Bewegung einer (kugelförmigen) Verdichtungsfront in ein umgebendes Gas als Funktion der Zeit t kann allgemein mit einem Modell von Zel'dovich und Raizer beschrieben werden [168]:

$$R(t) = \xi_0 \left(\frac{E_0}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{5}} t^n \quad (3.2)$$

Die zurückgelegte Distanz vom Ausbreitungsort wird mit $R(t)$ bezeichnet, die schlagartig freigesetzte (Laser-)Energie ist E_0 und ξ_0 ist eine Konstante. Die Dichte ρ_0 des umgebenden Gases ist umgekehrt proportional zum Druck p . Der Exponent n ist nach Zel'dovich und Raizer gleich $2/5$. Dieses Modell kann auch auf das sich explosionsartig ausbreitende Plasma im Laserablationsprozess angewendet werden [169,170]. Die Beziehung in Gleichung (3.2) ist ursprünglich für Umgebungsgasdrücke abgeleitet worden, die deutlich höher sind als der bei der Laserablation genutzte Druckbereich. Der Exponent n nimmt für diesen niedrigeren Druckbereich Werte um $3/5$ an.

Aus Gleichung (3.2) erhält man für die Ausbreitungsgeschwindigkeit v_{Plasma} des Plasmas als Funktion des Ausbreitungsabstandes R :

$$\begin{aligned} v_{\text{Plasma}}(R) &= \frac{dR(t)}{dt} = \xi_0^{\frac{1}{n}} \left(\frac{E_0}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{5n}} R^{\frac{n-1}{n}} \\ &\sim p^{\frac{1}{5n}} R^{\frac{n-1}{n}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

3.2.2 Wechselwirkung des Plasmas mit dem Substrat und Schichtwachstum

Die Morphologie des Wachstums der ersten Atomlagen wird wie auch bei anderen Dünnschichtpräparationsverfahren durch das Verhältnis der Oberflächenenergie des Schichtmaterials und der Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Schicht bestimmt. Bekannte Wachstumsformen sind z.B. das ausgeprägte Inselwachstum nach Volmer-Weber, das Schichtwachstum nach Frank-van der Merwe oder Mischungen aus beiden nach Stranski-Krastanov (Abbildung 3.5).

Wenn die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Schicht überwiegt, findet vorwiegend Inselwachstum statt. Die Inseln wachsen erst in einer späteren Phase zu einer deckenden Schicht zusammen. Überwiegt die Oberflächenenergie des Schichtmaterials, dann bildet sich gleich eine deckende Monoschicht aus, die dann lagenweise weiterwächst [171]. Die Oberflächen- und Grenzflächenenergie sind typische Materialeigenschaften des Filmmaterials und des Substrats. Die Substrattemperatur hat ebenfalls Einfluss auf die Oberflächen- und Grenzflächenenergien.

Bei der Laserdeposition bewegt sich das ablatierte Material als Plasma gemäß Gleichung (3.3) mit großer Geschwindigkeit in Richtung Substrat. Neutralteilchen wie auch Ionen treffen auf die Substratoberfläche. Die Adsorptionswahrscheinlichkeit auf der Oberfläche hängt von der kinetischen Energie der Teilchen ab. Wenn die kinetische Energie zu groß ist, kann diese nicht schnell genug durch Stoßprozess auf der Oberfläche dissipiert werden und die Desorptionswahrscheinlichkeit steigt. Gleichzeitig können, wie bereits im vorangehenden Abschnitt erwähnt, Sputterprozesse stattfinden. Wenn die kinetische Energie zu klein ist, verlieren die adsorbierten Teilchen zu schnell die nötige Energie

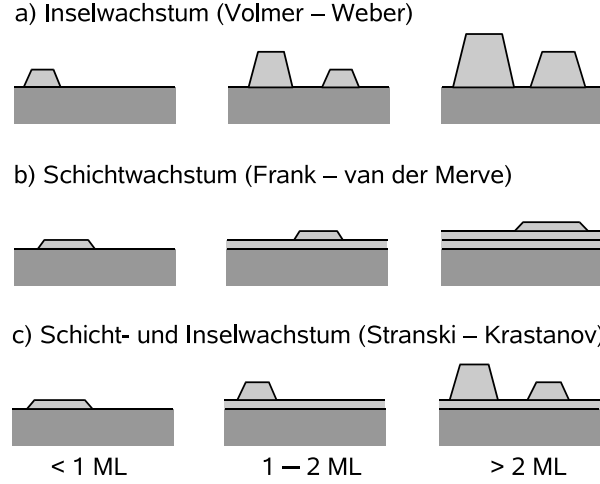


Abbildung 3.5: Verschieden Wachstumsformen von dünnen Schichten (hellgrau) bei Bedampfungsverfahren bei zunehmenden Bedeckungsgraden, die in Monolagen (ML) angegeben sind. Das Substrat ist dunkelgrau dargestellt.

für Platzwechselprozesse auf der Oberfläche. Die Teilchen können dann nicht mehr die optimalen Gitterplätze auf der Substratoberfläche oder an den wachsenden Schichtkristalliten einnehmen, was Voraussetzung für das Wachstum von gut kristallisierten und epitaktischen Schichten ist. Es bilden sich zum Beginn und beim weiteren Wachstum sehr viele Nukleationszentren und damit nur sehr kleine Schichtkristallite, die darüber hinaus viele Gitterbaufehler enthalten.

Die Wachstumsgeschwindigkeit $v_{\text{Schicht}}(\alpha)$ der Schicht auf einem planaren Substrat im Abstand R von einer punktförmige Quelle ist vom Winkel α abhängig. Wenn die Punktquelle eine bestimmte Winkelverteilung für den Materialfluss $j_{\text{Plasma}}(\alpha)$ hat, muss dessen Produkt mit dem Raumwinkelement $d\Omega$ gleich dem Produkt der Wachstumsgeschwindigkeit mit dem Flächenelement dA auf dem Substrat und der Materialdichte ρ sein (Abbildung 3.6):

$$\rho v_{\text{Schicht}}(\alpha) dA = j_{\text{Plasma}}(\alpha) d\Omega \quad (3.4)$$

Unter Berücksichtigung des Materialflusses $j_{\text{Plasma}}(\alpha)$ bei einem Laserablati-
onsvorgang entsprechend Gleichung (3.1) und des Zusammenhangs⁶ zwischen einem Flächenelement dA auf dem Substrat mit dem dazugehörigen Raumwinkelement $d\Omega$ erhält man [167]:

$$\begin{aligned} v_{\text{Schicht}}(\alpha) &= \frac{j_{0,\text{Plasma}}}{\rho} \frac{\cos^{n+3} \alpha}{R^2} \\ &\sim \frac{\cos^{n+3} \alpha}{R^2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Hierbei wird angenommen, dass die Aufwachsgeschwindigkeit nur vom Materialfluss abhängt, d.h. alles auftreffende Material wird zum Schichtwachstum adsorbiert.

⁶Aus dem beim Einfallswinkel α um den Faktor $1/\cos \alpha$ verlängerten Weg R und dem schrägen Einfall des Materialflusses auf dA ergibt sich: $dA = \frac{R^2}{\cos^3 \alpha} d\Omega$

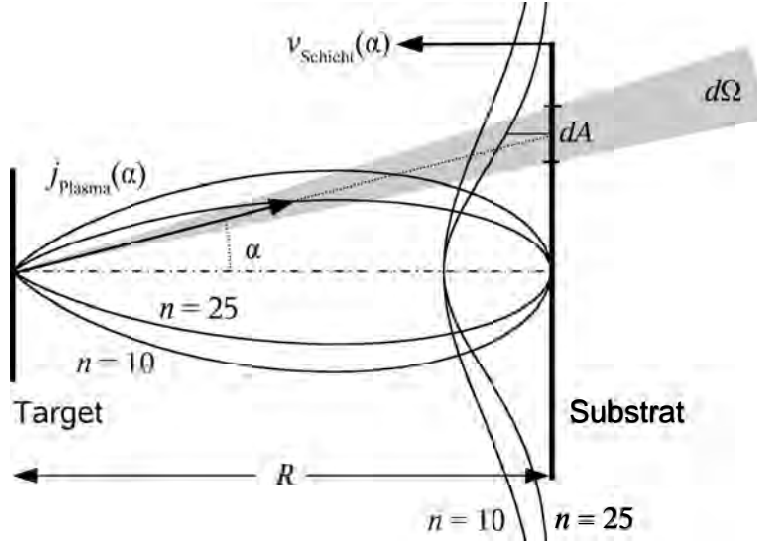


Abbildung 3.6: \cos^n -Winkelverteilung des Materialflusses $j_{\text{plasma}}(\alpha)$ von der Targetoberfläche und Wachstumsgeschwindigkeit $v_{\text{schicht}}(\alpha)$ der abgeschiedenen Schicht für $n = 10$ und 25 .

Ebenso wie die kinetische Energie der auftreffenden Neutralteilchen und Ionen beeinflusst auch die Substrattemperatur T_{sub} die Beweglichkeit und Desorption der adsorbierten Teilchen auf der Substratoberfläche und damit die Schichtqualität. Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Schichtmorphologie kann im einfachsten Fall unter Vernachlässigung des Hintergrundgases und von Sputereffekten mit den aus der Literatur bekannten Zonen-Klassifikations-Modell für Schichtwachstum bei PVD-Prozessen ("physical vapour deposition") nach Movchan und Demchishin beschrieben werden. Übersichtsartikel findet man z.B. von Thornton und Messier et al. [150–152]. Der über die Wachstumsmorphologie entscheidende Parameter ist die auf den Schmelzpunkt T_S bezogene Substrattemperatur T_{sub}/T_S :

Zone 1: Wenn $T_{\text{sub}}/T_S < 0,3$ ist, wachsen Kristallite mit halbkugelförmigen Oberflächen (Abbildung 3.7, Zone 1). Die Kristallite haben eine sehr große Dichte von Gitterbaufehlern, die Korngrenzen zwischen den Kristalliten enthalten sehr viele Hohlräume. Aufgrund der niedrigen Temperatur findet bei dem Wachstumsprozess nur in sehr geringen Maße Oberflächendiffusion statt.

Zone 2: Wenn $0,3 < T_{\text{sub}}/T_S < 0,5$ ist, wachsen Kristallite mit flacher Oberfläche, die für große Werte von T_{sub}/T_S auch säulenartig durch die gesamte Schichtdicke reichen (Abbildung 3.7, Zone 2). Die Kristallite haben nur wenige Gitterbaufehler, die sich hauptsächlich in der Nähe der Grenzflächen befinden. Die Korngrenzen zwischen den Kristalliten sind dicht, so dass die Gitterebenen ineinander übergehen können. Die größere Substrattemperatur läßt in diesem Temperaturintervall Oberflächendiffusion zu.

Zone 3: Wenn $0,5 < T_{\text{sub}}/T_S$ ist, wachsen große Kristallite mit annähernd gleichlangen kristallographischen Achsen (Abbildung 3.7, Zone 3). Die Substrattemperatur läßt nun auch Volumendiffusion zu, so dass sich die wachsenden

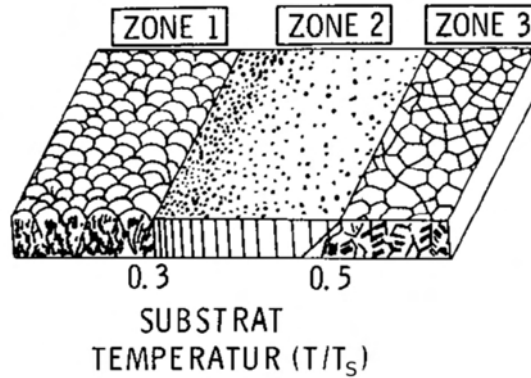


Abbildung 3.7: Wachstumsmorphologien (Zone 1, 2 und 3) von dünnen Schichten in Abhängigkeit von der auf den Schmelzpunkt T_S des Schichtmaterials bezogenen Substrattemperatur T_{Sub}/T_S . Bearbeitete Abbildung aus Thornton [150].

Kristallite Gleichgewichtsformen annähern können. Die Eigenschaften der Kristallite entsprechen nun denen von Volumenmaterial.

Für die Substrattemperatur T_{Sub} , den Umgebungsgasdruck p und die Distanz R zwischen Target und Substrat gibt es daher optimale Werte für die Präparation gut kristallisierter Schichten. Der optimale Umgebungsgasdruck p_{opt} und die optimale Distanz R_{opt} zwischen Target und Substrat bestimmen die optimale kinetische Energie der Teilchen im Plasma, wenn sie auf die Substratoberfläche treffen und sind in einem Skalengesetz miteinander verbunden. Da die kinetische Energie proportional der Geschwindigkeit ist, erhält man aus Gleichung (3.3):

$$p_{opt} R_{opt}^{5(n-1)} = const. \quad (3.6)$$

$$p_{opt} R_{opt}^2 = const. \quad \text{für } n = 1/5$$

$$p_{opt} R_{opt}^3 = const. \quad \text{für } n = 3/5$$

Wenn der optimale Umgebungsgasdruck für eine festgelegte Distanz zwischen Target und Substrat in Experimenten gefunden wurde, kann ein neuer optimaler Substratabstand für einen abweichenden Gasdrucke berechnet werden. Wird z.B. der Umgebungsgasdruck verdoppelt, muss die Distanz zwischen Target und Substrat um den Faktor $\sqrt{2}$ bis $\sqrt{3}$ verkleinert werden, um weiter Schichten unter den optimalen Bedingungen aufwachsen zu lassen.

3.3 Vorteile und Nachteile der gepulsten Laserdeposition

Der wichtigste Vorteil gegenüber fast allen anderen Bedampfungsverfahren ist der einfach zu realisierende Stöchiometrieeerhalt auch bei multinären Verbindungen (Multikomponentensysteme). Prozessführung und technische Umsetzung sind einfach. Im Gegensatz zu anderen Bedampfungsverfahren befindet sich die Energiequelle für den Bedampfungsprozess außerhalb des Vakuumsystems. Die

Präparation von Multischichten erfordert lediglich die abwechselnde Positionierung der Targetmaterialien in dem Laserfokus.

Neben der bereits beschriebenen Stöchiometrieerhaltung beim Verdampfungsprozess ist ein weiterer Vorteil, dass sich sehr hohe Depositionsraten (ca. 0,1 nm pro Laserpuls) erreichen lassen. Das Dickenwachstum kann über die Pulszahl genau kontrolliert werden.

Die wichtigen Nachteile sind der relativ kleine homogene Bedampfungsbereich entsprechend Gleichung (3.5) und die Bildung von kleinen Schmelztröpfchen und anderen Partikeln, die sich auf der Substratoberfläche ablagern können (Droplets). Beide Nachteile verhindern eine Anwendung der gepulsten Laserdeposition für die industrielle Produktion von Dünnschichten.

3.3.1 Bildung von (Schmelz-)partikeln

Das sich explosionsartig ausbreitende Plasma überträgt auf die Targetoberfläche einen Rückstoßimpuls. Dies kann je nach Beschaffenheit der Targetoberfläche zusätzlich zu einem mechanischen Abtrag führen. Die abgetragenen Partikel werden von dem ausbreitenden Plasma mitgeführt und können so die Substratoberfläche erreichen. Die Verwendbarkeit der präparierten Schichten kann durch diese eingelagerten, ca. 1 μm großen Partikel eingeschränkt werden.

Neben einer mechanischen Instabilität des Targets, z.B. aufgrund mangelhaft gesinterter Materialien mit großen Porenvolumen, gibt es drei wichtige Prozesse, die bei der Laserablation zur Partikelbildung beitragen:

I) Aufschmelzprozesse in der Targetoberfläche führen zu Rauigkeiten. Abschattungseffekte und Reflektionen erhöhen den Materialabtrag in Vertiefungen und führen so in einem selbstverstärkenden Vorgang zu einer steten Vergrößerung der Rauigkeiten. Im Endstadium bildet sich auf der Oberfläche eine regelmäßige Zapfenstruktur aus, die vom Plasmarückstoß sehr leicht mechanisch abgetragen wird und zu Partikeln mit Größen auf der μm -Skala führt.

II) Die kurzzeitig aufgeschmolzene Targetoberfläche kann direkt durch den Plasmarückstoß in Form von mikrometergroßen Schmelztröpfchen verspritzt werden.

III) Da nur die Oberflächenschichten als erstes verdampfen können, führt dies aufgrund der aufgenommenen Verdampfungsenthalpie zu einer Abkühlung dieses Bereiches. Die einfallende Laserstrahlung heizt die inneren Bereiche weiter auf (langsame Wärmeleitung). Die Folge dieser Überhitzung ist der explosionsartige mechanische Abtrag der äußeren Schichten durch die verzögerte Verdampfung der weiter innenliegenden Schichten.

Laserablation mit im IR-Bereich arbeitenden Impulslasern (TEA-CO₂ oder Nd-YAG) führt aufgrund der größeren Eindringtiefe immer zu verstärkten Aufschmelzerscheinungen in der Targetoberfläche und damit zu deutlich verstärkter Tröpfchen- und Partikelbildung. Übermäßig hohe eingestrahlte Energiedichten im Bezug auf die Ablationsschwelle führen ebenfalls zu einer verstärkten Partikelbildung.

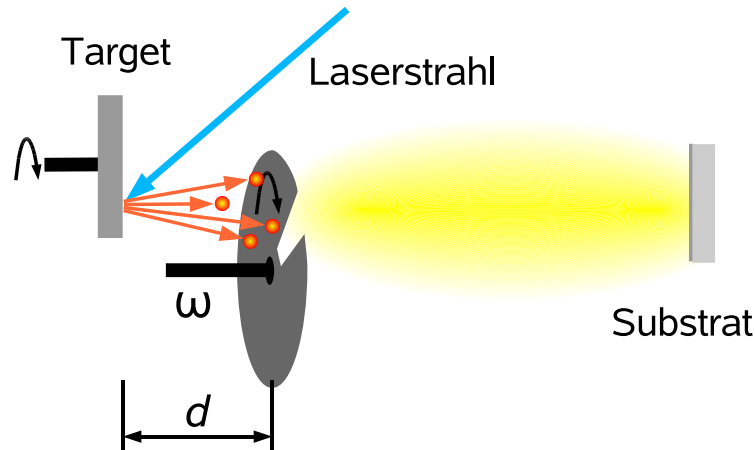


Abbildung 3.8: Benutzung eines Geschwindigkeitsfilters (Schlitzscheibe oder Flügelrad) zur partikel-/schmelztröpfchenfreien Präparation von Dünnschichten mittels PLD.

3.3.2 Variationen des Standardaufbaus

Die Schmelztröpfchen- bzw. Partikelbildung kann durch geeignete Wahl der Bedampfungsparameter minimiert, aber nie völlig unterdrückt werden [172–175]. Insbesondere eine übermäßig große Pulsenergie, aber auch ein zu hoher Hintergrundgasdruck fördern die Bildung von Partikeln. Partikelfreie Schichten können daher nie mit der hier beschriebenen Standardgeometrie (On-Axis) erreicht werden. Die Verfahren zur Präparation partikelfreier Schichten nutzen aus, daß sich die großen Partikel deutlich langsamer als das Plasma und auf geraden Bahnen bewegen:

I) Durch Benutzung eines mechanischen, mit den Laserpulsen synchronisierten Geschwindigkeitsfilters (Chopper) entsprechend Abbildung 3.8 können die langsamen großen Partikel zurückgehalten werden [172, 176–178]. Die Bedampfungsrate ist im Vergleich zum Standardaufbau um etwa 30% erniedrigt, da es sich nicht vermeiden lässt, dass sich auch ein Teil des Plasmas auf dem Geschwindigkeitsfilter niederschlägt.

II) Durch Ändern der Bedampfungsgeometrie kann erreicht werden, dass die großen Partikel an der Substratoberfläche vorbeifliegen [179]. Wenn die Substratoberfläche parallel zur Ausbreitungsrichtung des Plasmas und der Partikel angeordnet wird (Off-Axis-Geometrie), können die Partikel nicht mehr direkt auf die Substratoberfläche treffen, da sich diese auf geraden Bahnen bewegen. Das Plasma kann weiterhin auf die Substratoberfläche gelangen, da es sich auch senkrecht zur Verbindungslinie Target–Substrat ausbreitet. Die Bedampfungsrate ist im Vergleich zum Standardaufbau (On-Axis, siehe Abbildung 3.1 und 3.4) um etwa 30% erniedrigt. Eine Rotation des Substrates bei der Bedampfung, wie in Abbildung 3.9 angedeutet, kann verhindern, dass die Schicht bei der Bedampfung ungleich dick wird.

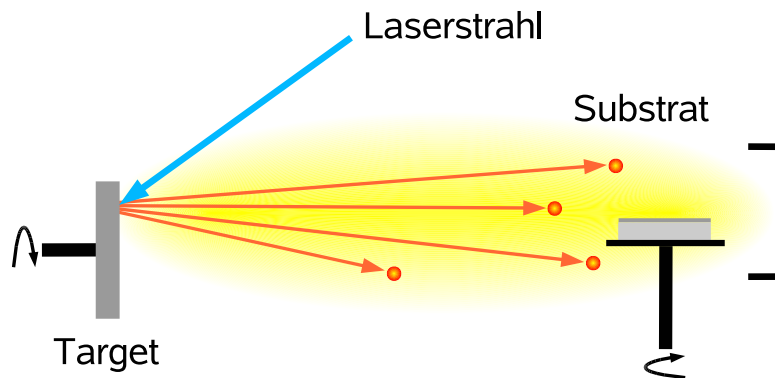


Abbildung 3.9: Off-Axis-Anordnung (90°) des Substrats zur partikel-/schmelztröpfchenfreien Präparation von Dünnschichten mittels PLD. Zur gleichmäßigen Bedampfung rotiert das Substrat in der Plasmassäule.

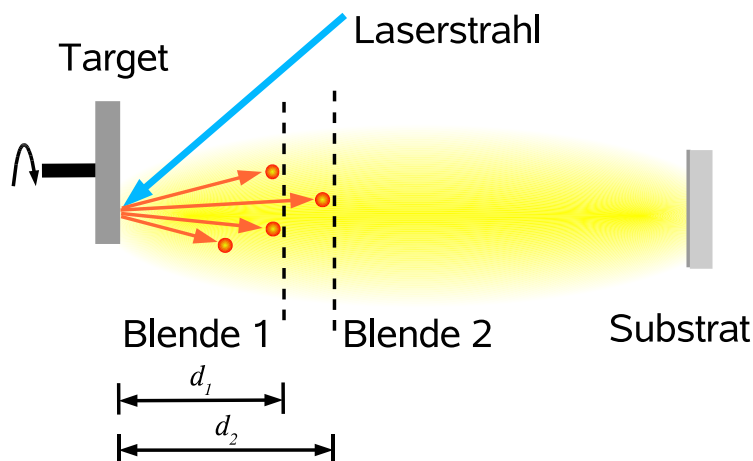


Abbildung 3.10: Benutzung von zwei Schlitzblenden mit gegeneinander alternierend angeordneten Stegen zur partikel-/schmelztröpfchenfreien Präparation von Dünnschichten mittels PLD.

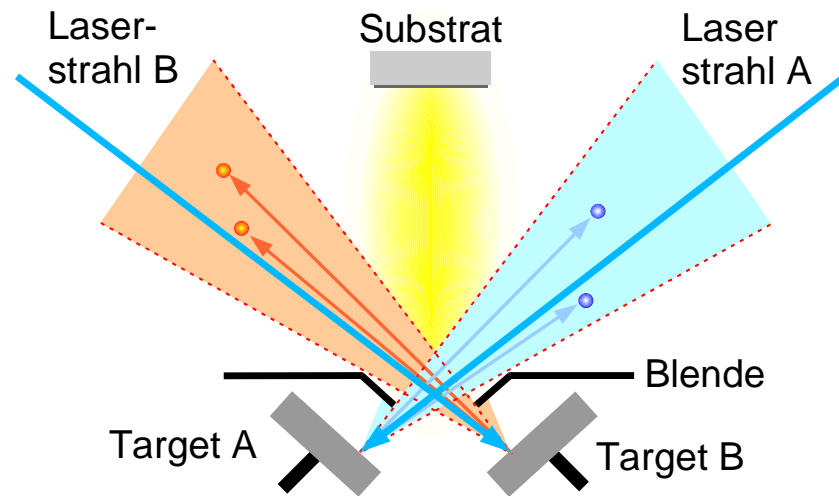


Abbildung 3.11: Cross-Beam-Anordnung mit zwei Laserstrahlen und zwei Targets zur partikel-/schmelztröpfchenfreien Präparation von Dünnschichten mittels PLD. Die hellroten und hellblauen Segmente markieren den Bereich, in dem sich die Partikel/Schmelztröpfchen bewegen.

III) Durch zwei gegeneinander versetzt eingebaute Blenden mit vielen parallel liegenden Spalten zwischen Target und Substrat kann ebenfalls verhindert werden, dass die sich auf geraden Bahnen bewegend großen Partikel zur Substratoberfläche gelangen [180]. Wie in Abbildung 3.10 dargestellt, wird jeweils ein Schlitz in der einen Blende durch einen Steg in der anderen Blende abgedeckt. Das Plasma gelangt weiterhin auf die Substratoberfläche, da es sich auch senkrecht zur Verbindungslinie Target–Substrat ausbreitet und somit die Blendenanordnung passieren kann. Die Bedampfungsrates ist im Vergleich zum Standardaufbau um etwa 25% erniedrigt.

IV) Bei Ablation von zwei gleichen, etwa 90° zueinander angeordneten Targets (Cross-Beam) lenken sich die aufeinandertreffenden Plasmasäulen um etwa 45° ab [181]. Durch weiteres Abschirmen des direkten Wegs zwischen Targetoberflächen und Substrat mit Blenden können in dem Bereich vor den abgelenkten Plasmasäulen partikelfreie Schichten präpariert werden (Abbildung 3.11).

Durch Ablation von zwei verschiedenen Targetmaterialien können mittels gepulster Laserdeposition Mischphasen und Verbindungen hergestellt werden [182–184]. Durch geeignete Wahl der Substrattemperatur, Depositionsrates und Hintergrundgasdruck ist es auch möglich, metastabile Phasen (Mischungslücke) und Verbindungen als Dünnschicht abzuscheiden [185].

Kapitel 4

Ionenleitung in Multischichtstrukturen

Massetransport durch Diffusion und Ionenleitung in Grenzflächen ist verglichen mit dem Transport durch die Volumenphase gewöhnlich viel schneller. Zur Klärung der im Kapitel 2 diskutierten Frage, ob auch zur Beschreibung des schnellen Transports in Phasengrenzen zwischen ionischen Materialien ein allein auf die Phasengrenzstruktur basierendes Modell angewendet werden kann, müssen Kompositsysteme mit gezielt variierbarer Grenzflächenstruktur präpariert werden.

Die Präparation von künstlichen heterogenen Strukturen ist das Grundprinzip, das in sogenannten "künstlichen Ionenleitern" genutzt wird. Hierzu werden zwei verschiedene Ionenleiter oder ein Ionenleiter und ein Isolator in einem Kompositmaterial kombiniert. Denkbar sind geometrisch ungeordnete oder geordnete Strukturen. Die zusätzlichen gut leitenden Phasengrenzen erhöhen die Gesamtleitfähigkeit des Kompositmaterials im Vergleich zu den Volumenleitfähigkeiten der phasenreinen Ionenleiter. Wenn ein Ionenleiter mit einem Isolator kombiniert wird, überkompensieren die gut leitenden Phasengrenzen häufig den verringerten Volumenanteil der ionenleitenden Phase im Kompositen.

4.1 Komposite mit ungeordneter Struktur und heterogene Dotierung

Die Präparation von geometrisch ungeordneten Kompositen aus einem Ionenleiter und einem Isolator wird in der Literatur als "heterogenes Dotieren" bezeichnet. Die auf die gewünschte Korngröße vermahlenden Materialien werden dabei üblicherweise gemischt und durch Sintern oder partielles Aufschmelzen kompaktiert. Die ersten Untersuchungen hierzu sind bereits von Liang et al. vor dreißig Jahren durchgeführt worden [14]. Al_2O_3 -dotiertes LiI wurde erstmals als vielversprechender Elektrolyt für Lithiumbatterien vorgeschlagen (Li^+ -Ionenleiter).

Seit etwa zwanzig Jahren finden intensivere Untersuchungen zur heterogenen Dotierung von Ionenleitern und zu Kompositionenleitern statt, da dieses Prinzip ein großes Potential für das Maßschneiden und Optimieren der Eigenschaften von ionenleitenden Materialien bei niedrigen Temperaturen verspricht.

Leitfähigkeitsuntersuchungen an Ag^+ -Ionen leitenden AgI/AgBr -Kompositen wurden von Shahi et al. durchgeführt [15]. Studien an $\text{AgCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -, $\text{AgBr}/\text{Montmorillonit}^1$ - und $\text{AgI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kompositen findet man bei Gupta et al. [16], Robledo et al. [23] und Lee et al. [21, 22]. Beniere et al. konnten in Tracerdiffusionsmessungen in Kompositen aus NaCl und Al_2O_3 beschleunigten Na^+ -Transport feststellen [20]. Untersuchungen an O^{2-} -ionenleitenden Kompositen aus YSZ und Al_2O_3 finden man z.B. bei Mori et al. [186], Natali-Sora et al. [187], Fukaya et al. [188] und Rizea et al. [24]. Die Li^+ -Ionenleitung in dem System $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ war Gegenstand der Studien von Indris et al. [25].

4.2 Komposite mit geordneter Struktur, Dünnschicht- und Multischichtsysteme

Die große Mehrheit der Untersuchungen wurden bislang an Kompositionenleitern durchgeführt — mit einer statistischen Verteilung der Grenzflächenausrichtung und -struktur. Für eine detaillierte Beschreibung derartiger ungeordneter Systeme ist es notwendig, die dabei auftretenden Perkulationsphänomene zu berücksichtigen [189–191]. Eine Zuordnung zu einer individuellen Grenzflächenstruktur ist nicht möglich.

Aufgrund des allgemeinen Interesse an nanoskalierten Systemen und insbesondere zur systematischen Untersuchungen der Grenzflächeneffekte auf den atomaren Transport wurden in den letzten Jahren auch vermehrt Studien an Dünnschicht- und Multischichtsystemen durchgeführt [19, 28–30, 34–36, 38–42, 44, 45, 48, 49, 51, 52]. Derartige Komposite mit definierter Grenzflächengeometrie sind hinsichtlich der Grenzflächenausdehnung, Kristallitgröße und Kristallitorientierung zum Substrat und zu den Nachbarschichten vergleichbar. In dem Umfeld dieser Untersuchungen ist von Maier und Kosacki der Begriff “Nanoionics” geprägt worden [26, 28, 65, 109]. Insgesamt gibt es aber nur wenige experimentelle Arbeiten an derartigen geometrisch definierten Dünnschichtmodellsystemen. Eine Übersicht zu Arbeiten an Einzelschicht- und Multischichtsystemen ist in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Zur systematischen Untersuchung dieser Phänomene und zur experimentellen Untermauerung der in Kapitel 2 und speziell in Abschnitt 2.3 aufgestellten Überlegungen zum Einfluss der Grenzflächenstruktur auf die lokalen Transporteigenschaften einer Grenzfläche bieten sich Untersuchungen an Multischichtsystemen aus einem Ionenleiter und einem Isolator für elektrische und ionische Leitung an. Komposite in Form von Multischichtsystemen weisen neben der definierten Grenzflächengeometrie für die ionenleitenden Phasen auch nur eine Art von Phasengrenzen auf. Durch eine symmetrische Anordnung der isolierenden Phasen treten keine großen offenen Oberflächen auf, die in Einzelschichtsystemen eine weitere gut leitende Grenzfläche darstellen können.

Neben dem bereits erwähnten Vorteil einer geometrisch definierten Grenzfläche lässt sich durch die Vergrößerung der Schichtanzahl auch die Gesamtquerschnittsfläche des zu untersuchenden Ionenleiters konstant halten. Bei der Untersuchung einer Einzelschicht steigt bei abnehmender Schichtdicke der elektrische Widerstand der Probe stark an. Bei Probenwiderständen im 100 M Ω - bis

¹Montmorillonit, $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ist ein Schichtsilikat, welches zur Gruppe der Tonminerale gehört.

System	mobile Spezies	Zitat	Bemerkung
CaF ₂ /BaF ₂	F ⁻	Sata et al. [29, 34] Jin-Phillipp et al. [39]	Multischicht
YSZ auf MgO-Substrat	O ²⁻	Kosacki et al. [40, 44] Karthikeyan et al. [48]	Einzelschicht
YSZ auf Al ₂ O ₃ -Substrat	O ²⁻	Kosacki et al. [28]	Einzelschicht
YSZ/Y ₂ O ₃	O ²⁻	Korte et al. [52]*	Multischicht
CSZ/Al ₂ O ₃	O ²⁻	Peters et al. [51]*	Multischicht
CGO auf MgO-Substrat	O ²⁻	Chen et al. [36]	Einzelschicht
CGO auf Al ₂ O ₃ -Substrat	O ²⁻	Suzuki et al. [35] Rupp et al. [49]	Einzelschicht
CeO ₂ auf Al ₂ O ₃ -Substrat	O ²⁻	Kosacki et al. [28] Rupp et al. [49]	Einzelschicht
GSZ/CGO	O ²⁻	Azad et al. [42]	Multischicht
SrZr _{0,95} Y _{0,05} O ₃ /SrTiO ₃	H ⁺	Kuwata et al. [45]	Multischicht
LiI auf Al ₂ O ₃ -Substrat	Li ⁺	Lubben et al. [19]	Einzelschicht
β -LiAlSiO ₄ auf SiO ₂ -Glas	Li ⁺	Shin-ichi et al. [41]	Einzelschicht
AgI auf SiO ₂ -Glas	Ag ⁺	Furusawa et al. [30]	Einzelschicht

Tabelle 4.1: In der Literatur verfügbare Studien zur ionischen Leitfähigkeit in Multischicht- und Einzelschichtsystemen (CGO: Gd₂O₃-stabilisiertes CeO₂, GSZ: Gd₂O₃-stabilisiertes ZrO₂).

* Die Ergebnisse dieser Veröffentlichungen sind Teil der Abschnitte 4.4 und 4.5

$G\Omega$ -Bereich nähert sich dieser den Innenwiderständen der meisten Impedanzbrücken und Digitalmultimeter an und limitiert so die Präzision der Messung und die minimal untersuchbare Schichtdicke. Gleichzeitig steigt der Aufwand für die elektrische Abschirmung des Messaufbaus gegen äußere Störsignale.

In den Abschnitten 4.4, 4.5 und 4.6 werden die dieser Arbeit untersuchten Multischichtsysteme CSZ/Al₂O₃, YSZ/Y₂O₃ und YSZ/Lu₂O₃ vorgestellt. In den gewählten Systemen variiert die Struktur der Ionenleiter/Isolator-Grenzflächen von inkohärent zu semikohärent. Der ebenfalls diskutierte Raumladungseffekt sollte in CSZ und YSZ nicht auftreten. Die beiden semikohärenten Systeme YSZ/Y₂O₃ und YSZ/Lu₂O₃ haben dabei verschieden große Fehlpassungen. Die Ergebnisse der Systeme CSZ/Al₂O₃ und YSZ/Y₂O₃ sind bereits publiziert worden [51, 52].

In dem nächsten Abschnitt 4.3 folgt zunächst die messtechnische Behandlung von Multischichtsystemen als Parallelschaltung von Volumen- und Grenzflächenleitungs-pfaden. Die Grenzflächentransporteigenschaften lassen sich durch eine systematische Variation der Grenzflächendichte bzw. -anzahl von der Gesamtleitung des Multischichtsystems separieren.

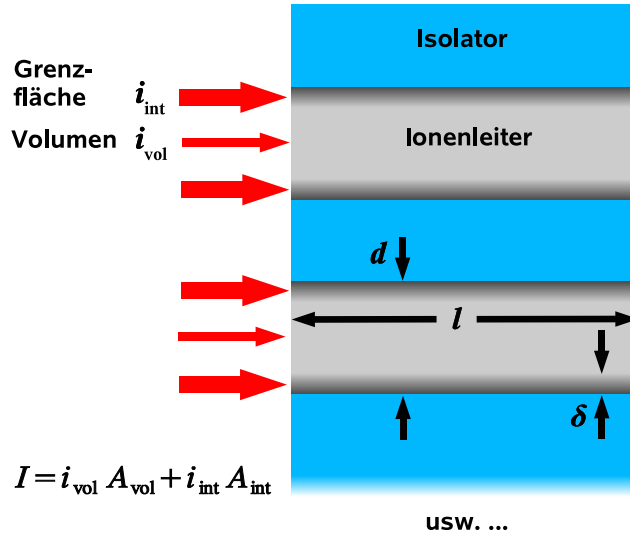


Abbildung 4.1: Modell für ein Multischichtsystem mit n ionenleitenden Schichten und $n + 1$ ideal isolierenden Schichten. An den Grenzflächen zwischen den ionenleitenden und den isolierenden Schichten bildet sich in der ionenleitenden Schicht eine Region mit erhöhter ionischer Leitfähigkeit aus.

4.3 Ionenleitungspfade in einem Multischichtsystem

Als einfaches Modell für ein Multischichtkomposit wird im folgenden ein alternierendes System aus n Schichten eines Ionenleiters und $n + 1$ Schichten eines idealen Isolators angenommen (Abbildung 4.1). Alle leitenden Schichten haben jeweils die gleiche Dicke d , Breite b (senkrecht zur Richtung des elektrischen Transports) und Länge l (parallel zur Richtung des elektrischen Transports). Die gesamte Querschnittsfläche aller ionenleitenden Schichten in Richtung des elektrischen Transports beträgt daher $A_{\text{tot}} = ndb$.

4.3.1 Zwei Leitungspfade: Volumen und Phasengrenzen

Wenn sich an den Grenzflächen zwischen den ionenleitenden und den isolierenden Schichten in der ionenleitenden Schicht eine Region mit erhöhter ionischer Leitfähigkeit ausbildet, teilt sich der elektrische Gesamtstrom I durch das System zwischen zwei unabhängigen Leitungspfaden auf:

I) Die Volumenregionen mit der individuellen Leitfähigkeit σ_{vol} , jeweils mit der Dicke $d - \delta$ und einer Gesamtquerschnittsfläche von $A_{\text{vol}} = n(d - \delta)b$.

II) Die Grenzflächenregionen Ionenleiter/Isolator mit der individuellen Leitfähigkeit σ_{int} und jeweils mit der Dicke δ . Da $2n$ Grenzflächenregionen auf n Ionenleiterschichten kommen, erhält man für deren Gesamtquerschnittsfläche $A_{\text{int}} = n\delta b$.

Die Querschnittsfläche A_{tot} aller ionenleitenden Schichten setzt sich aus den Teilflächen A_{vol} und A_{int} zusammen:

$$A_{\text{tot}} = A_{\text{vol}} + A_{\text{int}} \quad (4.1)$$

Wenn über diesem Schichtsystem mit der Länge l ein elektrischer Spannungsabfall U anliegt, ergibt sich aus der Parallelschaltung der Leitungspfade für den Gesamtstrom I folgender Ausdruck (Abbildung 4.1):

$$I = (\sigma_{\text{vol}} A_{\text{vol}} + \sigma_{\text{int}} A_{\text{int}}) \frac{U}{l} \quad (4.2)$$

Für die Gesamtleitfähigkeit $\sigma_{\text{tot}} = \frac{l}{A_{\text{tot}}} \frac{I}{U}$ der ionenleitenden Phasen kann man daher schreiben:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{vol}} + 2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}}) \frac{1}{d} \quad (4.3)$$

Zur Berechnung der geometrischen (scheinbaren) Gesamtleitfähigkeit $\sigma_{\text{tot}}^{\text{geom}}$ des Multischichtsystems unter Berücksichtigung der isolierenden Phasen müssen in der Gesamtquerschnittsfläche auch die isolierenden Teilflächen eingeschlossen werden. Dies würde die errechnete Gesamtleitfähigkeit $\sigma_{\text{tot}}^{\text{geom}}$ gegenüber der nur auf die Ionenleiterphasen bezogene Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} verkleinern, d.h. es gilt immer $\sigma_{\text{tot}}^{\text{geom}} < \sigma_{\text{tot}}$.

Wenn die Schichtdicken der ionenleitenden und isolierenden Phasen gleich sind, ist die als Faktor in Gleichung (4.3) auftauchende reziproke Schichtdicke $1/d$ identisch mit der Dichte c_{pb} der Ionenleiter/Isolator-Phasengrenzen im Multischichtsystem².

Eine Auftragung der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} der ionenleitenden Phasen des Multischichtsystems gegen die Phasengrenzdicke $1/d$ im Intervall $0 \leq 1/d < 1/2\delta$ ergibt eine Gerade mit der Steigung $2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$. Der Schnittpunkt mit der σ_{tot} -Achse entspricht der ionischen Leitfähigkeit der Volumenphase σ_{vol} (Abbildung 4.2). Wenn die ionische Leitfähigkeit der Grenzflächenregion deutlich höher als die Leitfähigkeit der Volumenphase ist, kann aus der Geradensteigung direkt das Produkt $\delta\sigma_{\text{int}}$ aus der Grenzflächenleitfähigkeit und der Dicke der Grenzflächenregion ermittelt werden ($\sigma_{\text{int}} \gg \sigma_{\text{vol}}$):

$$\sigma_{\text{tot}} \approx \sigma_{\text{vol}} + 2\delta\sigma_{\text{int}}/d \quad (4.4)$$

Die Gleichung (4.3) gilt entsprechend der Annahmen nur für Einzelschichtdicken $d < 2\delta$. Für $d \geq 2\delta$ ist die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} identisch mit der Leitfähigkeit der Grenzflächenregion σ_{int} . Im Gegensatz zu dem bislang nur rein phänomenologischen Ansatz muss die Abhängigkeit von σ_{tot} von der Einzelschichtdicke d in diesem Bereich mit einem spezifischen Modell beschrieben werden, welches die mikroskopische Struktur der Grenzflächenregion berücksichtigt:

I) Im Falle eines reinen Raumladungsmodells korreliert entsprechend Gleichung (2.73) für kleine Konzentrationen mobiler Ladungsträger die Dicke der

²Für diesen Fall beträgt die Anzahl der Ionenleiter/Isolator-Phasengrenzen im Multischichtsystem $2n$ und die Gesamtschichtdicke entsprechend $2nd$.

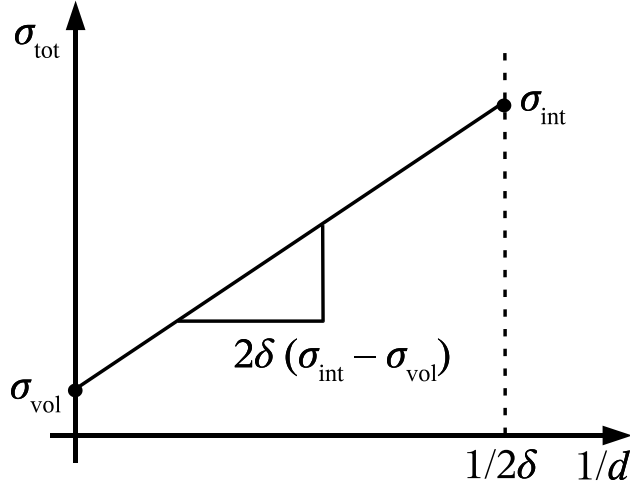


Abbildung 4.2: Ionische Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} eines Multischichtsystems als Funktion der reziproken Dicke $1/d$ der leitenden Einzelschichten. Der ionische Transport findet parallel zur Schichtfolge statt (Stromdichten i_{vol} und i_{int}) parallel zu den Grenzflächen Ionenleiter/Isolator).

Grenzflächenregion δ mit der Debye-Länge λ_D . In Abschnitt 2.3.1 sind die Grundlagen des Raumladungsmodell kurz behandelt. Im Falle höherer Ladungsträgerkonzentrationen werden die Raumladungen der Grenzfläche stärker abgeschirmt und δ ist deutlich kleiner als λ_D . Ist die Einzelschichtdicke d kleiner als 2δ , so beginnen die Raumladungszonen merklich zu überlappen. Dies führt zu einem starken Konzentrationsanstieg der beweglichen Ladungsträger und damit zu einem weiteren Anstieg der ionischen Leitfähigkeit über den Wert hinaus, der für $d = 2\delta$ erreicht wurde. Dieser Effekt wird von Maier et al. als "non-trivial size-effect" diskutiert [29, 34, 65].

II) Wenn Raumladungseffekte zu vernachlässigen sind, hängt die Grenzflächenleitfähigkeit allein von der lokalen Grenzflächenstruktur ab. In Abschnitt 2.3.2 werden die Auswirkungen der Grenzflächenstruktur auf den Grenzflächen-transport im Detail diskutiert. Die sich in der Grenzfläche ausbildende Gleichgewichtsstruktur, d.h. die lokale atomare Packungsdichte und die Dichte der sich ausbildenden Fehlpassungsversetzungen wird von den elastischen Spannungsfeldern beeinflusst, die durch die Fehlpassung der aneinandergrenzenden Gitterstrukturen verursacht werden.

Eine weitere Verkleinerung der Einzelschichtdicken im Einflußbereich der von den Grenzflächen ausgehenden Spannungsfelder kann zu weiteren Änderungen in der Grenzflächenstruktur führen. Der Zusammenhang zwischen Einzelschichtdicke d und ionischer Grenzflächenleitfähigkeit σ_{int} ist in diesem Bereich über einfache analytische Modelle nicht mehr beschreibbar und vorhersagbar. Die weitere Abnahme der Einzelschichtdicken d führt nicht notwendigerweise zu einer weiteren Zunahme der ionischen Leitfähigkeit.

Für das Auftreten einer zweiten polymorphen Phase mit einer von der Volumenleitfähigkeit abweichenden (höheren) Leitfähigkeit gelten analoge Überlegungen. Das Auftreten einer solchen Phase hängt ebenfalls von den elastischen

Spannungsfeldern und den Oberflächenenergien der Grenzflächen ab, die eine derartige Phase im Grenzflächenbereich thermodynamisch stabilisieren.

4.3.2 Drei Leitungspfade: Volumen, Phasengrenzen und Korngrenzen im Ionenleiter

Dünne Schichten bzw. Multischichtsystemen sind in den seltensten Fällen als einkristalline Schichten herzustellen. In der Regel findet man in den Schichten Korngrenzen. Die Anordnung der Korngrenzen wird durch das Herstellungsverfahren bestimmt. In Schichten, die mittels Bedampfungsverfahren hergestellt worden sind, findet man häufig säulenartige Strukturen. Sie sind auf die Nukleation einer Vielzahl von Kristallkeimen und deren Zusammenwachsen zurückzuführen (Kapitel 3).

Die zusätzlichen Korngrenzen können zum einen, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, in den ionenleitenden Schichten parallel zur Stromrichtung einen dritten schnellen Leitungspfad für den ionischen Transport darstellen [102]. Das Multischichtleitungsmodell aus dem vorangehenden Abschnitt 4.3.1 kann durch Einführung eines weiteren Leitungsquerschnitts A_{gb} für die zusätzliche Korngrenzleitung einfach erweitert werden. Der gesamte Leitungsquerschnitt A_{tot} durch die ionenleitenden Schichten parallel zur Stromrichtung teilt sich dann in drei Anteile auf:

$$A_{tot} = A_{vol} + A_{int} + A_{gb} \quad (4.5)$$

Es wird angenommen, dass die Kristallite in den ionenleitenden Schichten die ganze Schichtdicke d einnehmen und nur Korngrenzen senkrecht zu den Ionenleiter/Isolator-Phasengrenze existieren (Säulenstruktur). Für die weiteren Betrachtungen wird eine mittlere Korngrenzdichte c_{gb} in den ionenleitenden Schichten eingeführt. Wenn die Ausdehnung der hochleitenden Regionen um die Korngrenzen herum δ' ist, gilt für die Leitungsquerschnitte A_{vol} , A_{int} und A_{gb} :

$$A_{vol} = n (d - 2\delta) (1 - 2\delta' c_{gb}) b \quad (4.6)$$

$$A_{int} = n 2\delta (1 - \delta' c_{gb}) b \quad (4.7)$$

$$A_{gb} = n 2(d - \delta) \delta' c_{gb} b \quad (4.8)$$

Die gegenüber dem Volumen erhöhte Leitfähigkeit der Korngrenzen parallel zur Stromrichtung wird als σ_{gb}^{\parallel} bezeichnet.

Zum Anderen können die zusätzlichen Korngrenzen in den ionenleitenden Schichten senkrecht zu der Ionenleiter/Isolator-Phasengrenze und senkrecht zur Stromrichtung die Leitfähigkeit des Volumenleitungspfades verringern. Derartige Effekte in stabilisiertem Zirkoniumdioxid werden unter anderen von Kleitz et al. [17, 18], Kilner et al. [32], Guo et al. [33, 37, 43, 47] und de Souza et al. beschrieben [53]. Die Korngrenzen weisen dann für einen Strom senkrecht zur Grenzfläche gegenüber der Volumenleitfähigkeit σ'_{vol} eine verringerte ionische Leitfähigkeit σ_{gb}^{\perp} auf. In der Literatur werden als Ursachen an beweglichen Defekten verarmte Raumladungszonen und die Segregation von Verunreinigungen in der Grenzfläche diskutiert.

Die in diesem Fall messbare scheinbare Volumenleitfähigkeit σ'_{vol} setzt sich dann als Serienschaltung aus der Korngrenzleitfähigkeit σ_{gb}^{\perp} für Korngrenzen

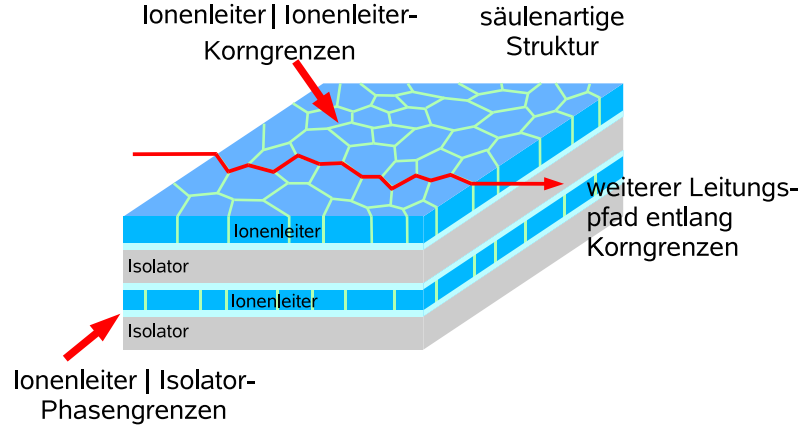


Abbildung 4.3: Multischichtsystem mit einer säulenartige Struktur der ionenleitenden Schichten. Der weitere Leitungspfad kommt durch schnellen Transport entlang der annähernd parallel zur Stromrichtung ausgerichteten Korngrenzen zustande.

senkrecht zur Stromrichtung und der Volumenleitfähigkeit σ_{vol} für einkristallines Material ohne Korngrenzen zusammen:

$$\frac{1}{\sigma'_{\text{vol}}} = (1 - 2\delta'c_{\text{gb}}) \frac{1}{\sigma_{\text{gb}}^{\perp}} + 2\delta'c_{\text{gb}} \frac{1}{\sigma_{\text{vol}}} \quad (4.9)$$

Für die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} der ionenleitenden Schichten leitet sich ein Gleichung (4.3) analoger Ausdruck ab:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{tot}} = & \sigma'_{\text{vol}} + 2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma'_{\text{vol}}) \frac{1}{d} \\ & + 2\delta'c_{\text{gb}}(\sigma_{\text{gb}}^{\parallel} - \sigma'_{\text{vol}}) \\ & - 4\delta\delta'c_{\text{gb}} \left[\frac{1}{2}(\sigma_{\text{int}} + \sigma_{\text{gb}}^{\parallel}) - \sigma'_{\text{vol}} \right] \frac{1}{d} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Im Vergleich zu Gleichung (4.3) erhält man in Gleichung 4.10 zwei zusätzliche additive Terme. Der erste Term, $2\delta'c_{\text{gb}}(\sigma_{\text{gb}}^{\parallel} - \sigma'_{\text{vol}})$, repräsentiert den Ionentransport durch die zusätzlichen Grenzflächen (Korngrenzen) in den ionenleitenden Schichten. Dieser Term hängt nicht von der Phasengrenzdicke $1/d$ (der reziproken Schichtdicke) ab.

Der zweite zusätzliche Term, $4\delta\delta'c_{\text{gb}}[1/2(\sigma_{\text{int}} + \sigma_{\text{gb}}^{\parallel}) - \sigma'_{\text{vol}}]/d$, repräsentiert die Schnittlinien der Korngrenzen in den ionenleitenden Schichten mit den Ionenleiter/Isolator-Phasengrenzen, d.h. die Überlappungsflächen $4\delta\delta'$ der beiden Leitungspfade. Dieser Term hängt zwar formal von der Phasengrenzdicke $1/d$ ab, doch sind die Überlappungsflächen der beiden Leitungspfade nur sehr klein und können vernachlässigt werden. Wenn δ und δ' in der Größenordnung von wenigen nm (10^{-7} cm) liegen und bei einer mittleren Korngrenzdicke c_{gb}

von etwa 10^5 cm^{-1} (100 nm Säulendurchmesser), dann ist dieser Term etwa um zwei Größenordnungen kleiner als die übrigen Terme (max. 1% Fehler).

$$\sigma_{\text{tot}} \approx \sigma'_{\text{vol}} + 2\delta' c_{\text{gb}}(\sigma_{\text{gb}}^{\parallel} - \sigma'_{\text{vol}}) + 2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma'_{\text{vol}}) \frac{1}{d} \quad (4.11)$$

Wenn wieder angenommen wird, dass die Grenzfächenleitfähigkeiten σ_{int} und $\sigma_{\text{gb}}^{\parallel}$ deutlich größer sind als die Volumenleitfähigkeit σ'_{vol} , dann kann Gleichung (4.10) weiter vereinfacht werden:

$$\sigma_{\text{tot}} \approx \sigma'_{\text{vol}} + 2\delta' c_{\text{gb}} \sigma_{\text{gb}}^{\parallel} + 2\delta \sigma_{\text{int}} \frac{1}{d} \quad (4.12)$$

In einer Auftragung von σ_{tot} gegen $1/d$ haben die zusätzlichen Leitungspfade und die blockierenden Korngrenzen, die bei einer säulenartigen Korngrenzstruktur vorliegen, entsprechend Gleichung (4.11) und (4.9) entgegengesetzte Wirkungen. Durch die zusätzlichen Leitungspfade entlang von Korngrenzen mit einer Leitfähigkeit $\sigma_{\text{gb}}^{\parallel}$ parallel zur Stromrichtung wird der Schnittpunkt mit der Ordinate nach oben verschoben. Aus dem Ordinatenabschnitt geht dann nicht mehr die Volumenleitfähigkeit σ_{vol} hervor.

Eine durch blockierende Korngrenzen mit einer Leitfähigkeit $\sigma_{\text{gb}}^{\perp}$ senkrecht zur Stromrichtung verkleinerte Volumenleitfähigkeit σ'_{vol} verschiebt den Ordinatenabschnitt nach unten. Wenn die Grenzfächenleitfähigkeit σ_{int} nicht deutlich von der Volumenleitfähigkeit σ_{vol} verschieden ist, verändert sich darüber hinaus auch die gemessene Steigung $2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma'_{\text{vol}})$ gegenüber der Steigung $2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$, die auf die echte Volumenleitfähigkeit σ_{vol} bezogen ist. Wenn die Grenzfächenleitfähigkeit σ_{int} sehr viel größer als die Volumenleitfähigkeit σ_{vol} ist bleibt die gemessene Steigung $2\delta\sigma_{\text{int}}$ entsprechend Gleichung (4.12) unbeeinflusst von den blockierenden Korngrenzen.

Unabhängig von der beobachteten säulenartigen Mikrostruktur der ionenleitenden Schichten kann bei gleicher Korngrenzdichte c_{cg} daher die gemessene Steigerung der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} mit der Phasengrenzdichte $1/d$ immer einer erhöhten Phasengrenzleitfähigkeit σ_{int} in den Ionenleiter/Isolator-Phasengrenzen zugeschrieben werden.

4.4 Das System CSZ/Al₂O₃

4.4.1 Experimenteller Aufbau, Versuchsführung und Probencharakterisierung

Probenpräparation mittels gepulster Laserdeposition (PLD)

Zur Präparation geometrisch definierter Multischichten aus calziumoxidstabilisiertem Zirkoniumdioxid (CSZ) und Aluminiumoxid wurden als Substrate einkristalline Aluminiumoxidscheiben (Saphir) mit zufälliger Orientierung ("random") und einer Dicke von etwa 1 mm benutzt. Die Endpolitur der Substratoberflächen ist mit 0,05 μm Diamantsuspension durchgeführt worden. Die Orientierung der Substratoberfläche ist nachträglich als (22 $\bar{4}$ 3) bestimmt worden.

Alle CSZ/Al₂O₃-Multischichten wurden mittels gepulster Laserdeposition präpariert (Details siehe Kapitel 3). Als Targetmaterialien dienten die Oxidkeramiken Degussit ZR 23 (ZrO₂ mit 10,4 bis 12,3 mol% bzw. 5 bis 6 Gewichts%

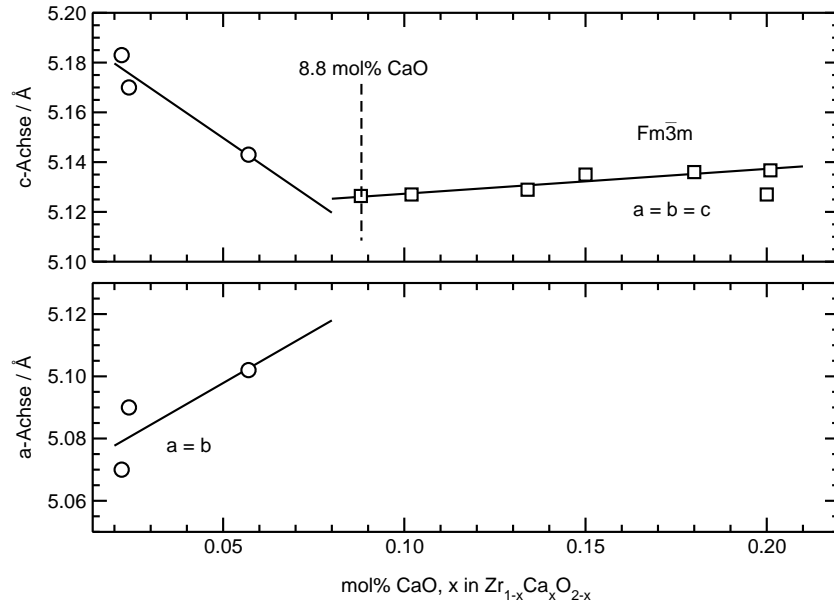


Abbildung 4.4: Gitterkonstanten für CaO-stabilisiertes ZrO_2 , zusammengestellt aus Literaturwerten aus JCPDS-ICDD (2000) und [193–195]. Werte für die tetragonale Phase sind mit roten Kreisen markiert (c in der oberen Grafik und $a = b$ in der unteren Grafik). Werte für die kubische Phase sind mit blauen Quadraten markiert ($a = b = c$ in der oberen Grafik).

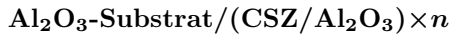
CaO) und Degussit AL 23 (Al_2O_3) von Friatec/Mannheim. EDX-Untersuchungen des CSZ-Targetmaterials zeigen eine von den Herstellerangaben abweichende Zusammensetzung entsprechend ZrO_2 mit 8,7 mol% CaO ($\pm 0,8$ mol%). Die CSZ- und Al_2O_3 -Targets wurden vor der Verwendung mittels XRD untersucht und zeigten sich dabei phasenrein. Die ermittelten Gitterkonstanten und die Literaturwerte für das CaO-stabilisierte ZrO_2 und das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die für das Al_2O_3 -Target ermittelte Gitterkonstante entspricht dem Literaturwert. Für das CSZ-Targetmaterial erhält man einen Wert, der die mittels EDX gefundene merklich niedrigere Dotierungskonzentration bestätigt (siehe auch Abbildung 4.4):

	XRD-Messung	Literaturwert
Al_2O_3 (R3c)	$a = b = 4,756 \text{ \AA}$ $c = 12,980 \text{ \AA}$	$a = b = 4,754 \text{ \AA}$ $c = 12,990 \text{ \AA}$ [192]
CSZ (Fm3m) (mit 8,7 mol% CaO)	$a = 5,115 \text{ \AA}$	$a = 5,126 \text{ \AA}$ [193] (mit 8,8 mol% CaO)

Tabelle 4.2: Gitterkonstanten des CaO-stabilisierten ZrO_2 und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in den verwendeten Targetmaterialien aus XRD-Messungen und aus Literaturdaten

Für die Deposition der Oxidschichten wurde ein Excimerlaser mit einer Wellenlänge λ von 248 nm benutzt (Lambda-Physik ComPEX 201, KrF-Betrieb). Die Depositionen aller Proben wurde bei einer Repititionsrate von 10 Hz und

einer mittleren Pulsenergie von 200 mJ durchgeführt (Pulslänge ca. 25 ns). Dies entsprach einer Fluenz von etwa 20 J cm^{-2} (bei ca. 3 mm^2 Fokusfläche). Die Substrattemperatur betrug 600°C (873 K), als Hintergrundgas wurde Sauerstoff bei einem Kammerdruck von 0,02 mbar (2 Pa) verwendet. Die präparierten Multischichtsysteme schließen stets mit einer Al_2O_3 -Schicht ab:



In den Multischichtsystemen ist daher jede der einzelnen oxidionenleitenden CSZ-Schichten symmetrisch von zwei CSZ/ Al_2O_3 -Phasengrenzen umgeben.

Die Substrate mit den Multischichten wurden in die für die elektrischen Messungen vorgesehene Probengröße zersägt ($10 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$) und an Luft für mindestens 100 h bei 800°C ausgelagert. Durch das Auslagern wird sichergestellt, dass die Proben kein herstellungsbedingtes Sauerstoffdefizit mehr vorweisen, welches sich durch eine Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit störend bei der anschließenden Messung der ionischen Leitfähigkeit bemerkbar machen würde. Darüberhinaus wird auch die Kristallinität der Schichten sichergestellt, da sich in den strukturellen Untersuchungen herausgestellt hat, dass sich das Al_2O_3 bei der PLD-Präparation amorph abscheidet (siehe Abschnitt 4.4.2).

Charakterisierung der Mikrostruktur mittels SEM, TEM/HRTEM, SAED und XRD

Zur schnellen Bestimmung der Kristallinität und der Orientierung bzw. Textur der Multischichten sind die Proben nach der Präparation zunächst mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, Siemens D 500 mit Bragg-Brentano-Geometrie, Graphitmonochromator und $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) untersucht worden. Für alle Messungen ist eine Schrittweite von $0,03^\circ$ und eine Messzeit von 2 s gewählt worden. Die Proben werden während der Messung in der Schichtebene rotiert. Innerhalb der gewählten Messzeit findet eine volle Rotation statt.

Die Einzelschichtdicken der CSZ- und Al_2O_3 -Lagen in allen Proben sind nach den Leitfähigkeitsmessungen mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (SEM, LEO Gemini 982) bestimmt worden. Ein Teil der Proben wurde am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle an der Saale weiter mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Philips CM20T and JEOL 4010) untersucht.

Für die SEM-Untersuchungen sind Querschnitte von den Multischichten präpariert worden. Die Endpolitur wurde mit kolloidalem SiO_2 ($0,01 \mu\text{m}$) durchgeführt. Alle abgebildeten SEM-Aufnahmen sind im Rückstreumodus (BSE) bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV gemacht worden.

Für die TEM-Untersuchungen ist ein Teil der SEM-Querschnittsproben zunächst durch mechanisches Schleifen und dann mittels Ionenstrahlätzen bis zur Elektronentransparenz gedünnt worden („Dimple-grinding“, Ar^+ -Ionenstrahl-dünnen bei 5 kV und 1 mA). Alle abgebildeten TEM-Aufnahmen sind bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV gemacht worden (Hellfeld, Dunkelfeld und SAED).

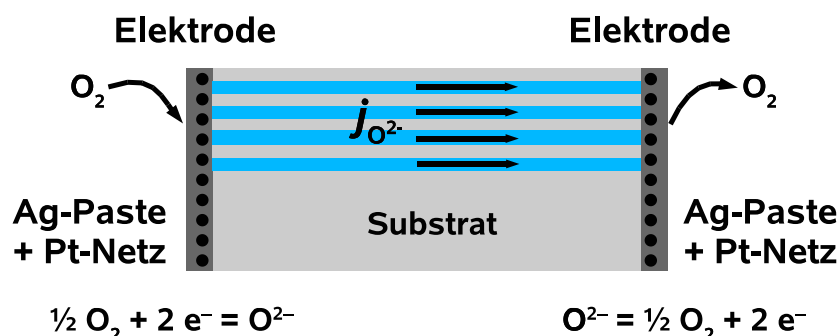


Abbildung 4.5: Schematischer Versuchsaufbau für alle Leitfähigkeitsmessungen. An gegenüberliegenden Stirnseiten der Multischichtproben sind sauerstoffdurchlässige Silberelektroden befestigt.

Elektrische Charakterisierung und Leitfähigkeitsmessungen

Zur Messung der ionischen Leitfähigkeit sind auf zwei gegenüberliegenden Flächen der Multischichtproben ($10 \times 1 \text{ mm}^2$ Längsseite) Elektroden aus feinmaschigen Platinnetzen mit Leitsilberpaste befestigt worden (siehe Abbildung 4.5). Der Elektrodenabstand bei allen Multischichtproben betrug daher immer etwa 2 mm. Poröse Elektroden aus Silber erlauben den freien Austausch von Sauerstoff, haben daher nur einen sehr kleinen Polarisationswiderstand und können so als quasi-reversible Elektroden für Oxidationen fungieren.

An den Proben sind in einem Hochtemperaturofen an Luft Gleichspannungs- (DC) wie auch Wechselspannungsmessungen (AC/Impedanz) durchgeführt worden. Für die Gleichspannungsmessungen wurde ein Potentiostat/Galvanostat (EG&G Instruments, Princeton Applied Research, Model 263A) und ein hochohmiges Digitalmultimeter benutzt (Keithley DMM 2001). Für die Wechselspannungsmessungen stand eine Impedanzbrücke mit einem Frequenzbereich zwischen 0,1 Hz bis 5 MHz zur Verfügung (Model 1025, EG&G Instruments, Princeton Applied Research). Die Temperaturmessung ist mit einem direkt an der Probe platzierten Thermoelement vom Typ S (Pt-Pt10Rh) durchgeführt worden.

4.4.2 Ergebnisse

Charakterisierung der Mikrostruktur mittels SEM, TEM/HRTEM, SAED und XRD

Die CSZ-Schichten in allen Proben sind bereits nach der PLD-Präparation vollständig kristallin und haben eine säulenartige Mikrostruktur. TEM-Untersuchungen zeigen, dass die CSZ-Säulen in ihrer Höhe etwa die ganze Schichtdicke einnehmen (Abbildung 4.6 a). Der mittlere Durchmesser der Säulen beträgt aber nur etwa 20 nm. Die Al_2O_3 -Schichten sind nach der Präparation nur zu einem sehr geringen Teil kristallisiert. In den Al_2O_3 -Schichten findet man nur einzelne Kristallisationszentren, die von den CSZ/ Al_2O_3 -Grenzflächen ausgehen. In dem übrigen Grenzflächenbereich liegt amorphes Al_2O_3 vor.

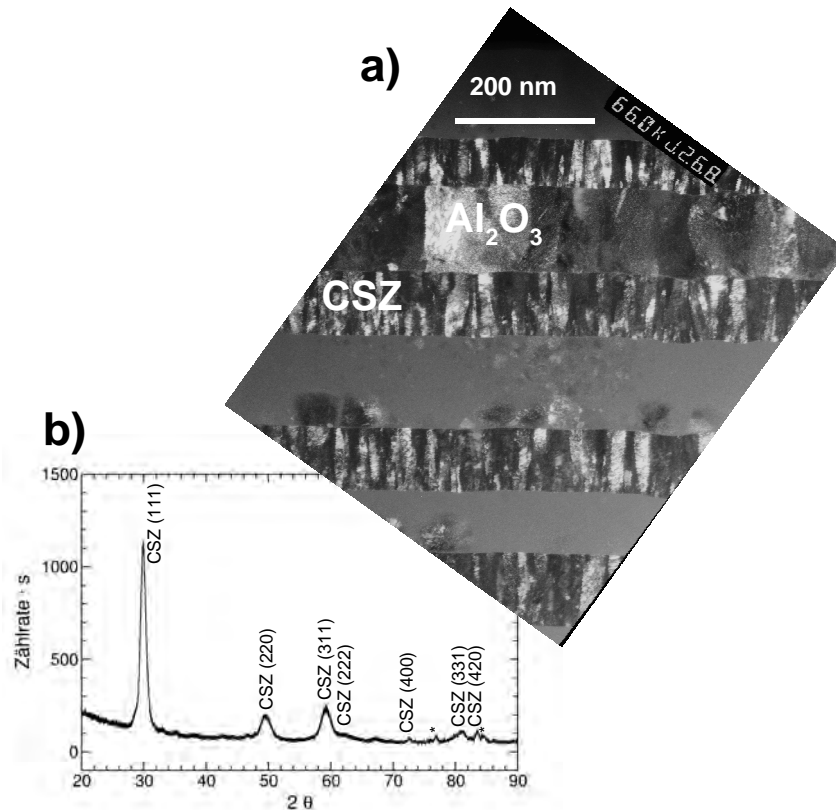


Abbildung 4.6: CSZ/ Al_2O_3 -Multischichten direkt nach der Präparation mittels PLD. a) TEM-Aufnahme (Dunkelfeld) einer Multischicht mit 6 CSZ-Einzelschichten ($n = 6$) und b) XRD einer Multischicht mit 5 CSZ-Einzelschichten ($n = 5$). Die für CSZ indizierten Reflexe sind im Diffraktogramm angegeben. Die Reflexe des Al_2O_3 -Substrates sind mit "*" markiert.

Die XRD-Messungen in Abbildung 4.6 b) bestätigen ebenfalls das Vorliegen von amorphen Al_2O_3 . Es sind ausschließlich scharfe Reflexe von CSZ zu finden sind. Für die CSZ-Schichten erhält man einen Gitterparameter a_{CSZ} von etwa 5,151 Å bis 5,178 Å, was etwa 0,5 % bis 1,0 % über dem für das Targetmaterial bestimmten Wert liegt. In Tabelle 4.3) ist eine Übersicht über alle hergestellten Proben zu finden. Auch nach der Erhöhung der Substrattemperatur bei der PLD-Präparation auf etwa 1000 °C konnte das Al_2O_3 nicht unmittelbar als kristalline Schicht abgeschieden werden.

Erst sehr langes Auslagern (mind. 100 h) bei 800 °C führt schließlich auch zu einer vollständigen Kristallisation der Al_2O_3 -Schichten (Abbildung 4.7 a). Die SAED-Untersuchungen in Abbildung 4.7 b) zeigen, dass keine Orientierungsbeziehungen zwischen den CSZ-Schichten und den Al_2O_3 -Schichten bestehen. In Kippserien können auch keine Orientierungsbeziehungen zwischen den einzelnen CSZ-Schichten gefunden werden. Die CSZ-Säulen sind zufällig orientiert. Die bereits durch XRD gefundene Substratorientierung ($22\bar{4}3$) konnte mittels SAED bestätigt werden.

<i>n</i>	<i>d</i> /µm	<i>a</i> _{CSZ} /Å	Abw. Target %	<i>E</i> _{a,tot} / eV	Bemerkung
1	780	-	-	1,60[#]	nach PLD ausgelagert, 1. Messung
		-	-	1,34[#]	2. Messung
2	219	-	-	-	nach PLD ausgelagert
		-	-	-	-
3	161	-	-	1,02	nach PLD ausgelagert, 1. Messung
		-	-	1,20	2. Messung*
4	54	5.151	+0,5 %	0,91	nach PLD ausgelagert, 1. Messung
		-	-	1,01	2. Messung
5	67	5.178	+1,0 %	-	nach PLD ausgelagert
		-	-	-	-
6	39	-	-	-	nach PLD ausgelagert*
		-	-	-	-

Tabelle 4.3: Übersicht über alle hergestellten (0001) Al₂O₃/(CSZ/Al₂O₃)×*n* Multischichtsysteme. Die Schichtdicken *d* sind aus den SEM-Querschnitten bestimmt, die Gitterkonstante *a*_{CSZ} aus XRD-Messungen. Die Abweichung der gemessenen Gitterkonstante *a*_{CSZ} in Prozent bezieht sich auf den Wert der Gitterkonstanten des Targetmaterials entsprechend Tabelle 4.2. Die Gitterkonstanten *a*_{Al₂O₃} und *c*_{Al₂O₃} konnten nicht mittels XRD bestimmt werden. Die mittleren Aktivierungsenergien *E*_{a,tot} für den ionischen Transport wurden aus Arrhenius-Auflagungen entsprechend Abbildung 4.11 erhalten. Bei der 2. Messung wurden die Elektroden an den Proben erneuert.

* TEM/HRTEM-Untersuchung nach den elektrischen Messungen

[#] Volumenaktivierungsenergie von CSZ (mit 8,7 mol% CaO) aus Literaturwerten abgeschätzt mit ca. 1,4 bis 1,5 eV, siehe Tabelle 4.4

- Wert nicht bestimmt

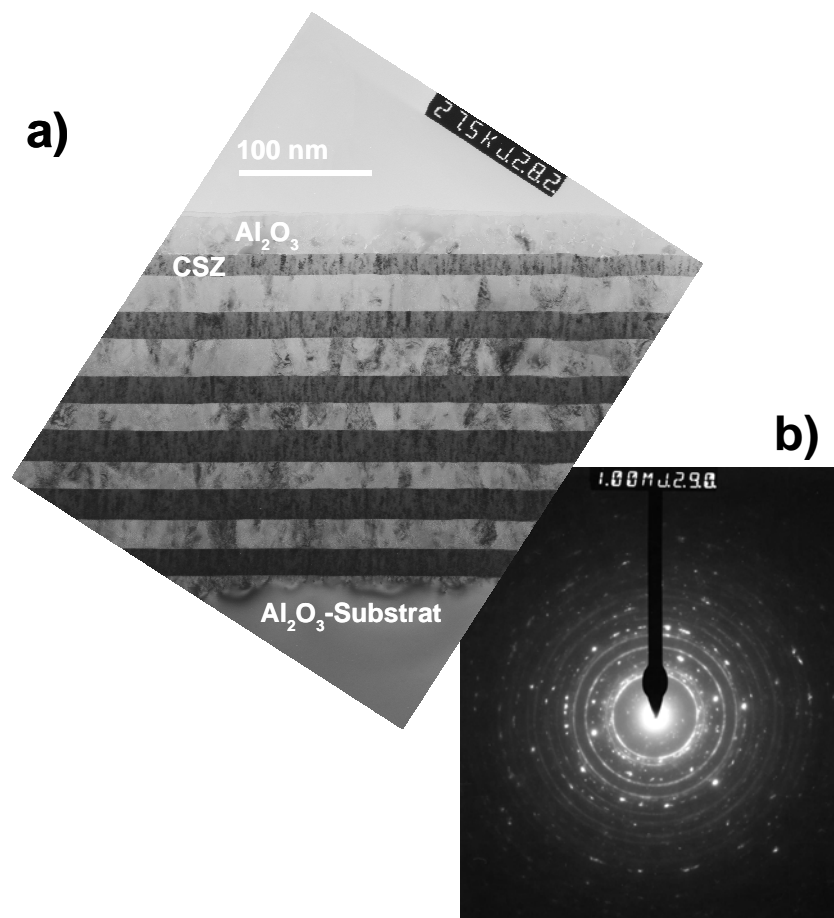


Abbildung 4.7: a) TEM-Aufnahme (Hellfeld) und b) SAED der CSZ/Al₂O₃-Multischicht mit 6 CSZ-Einzelschichten ($n = 6$) nach dem Auslagern.

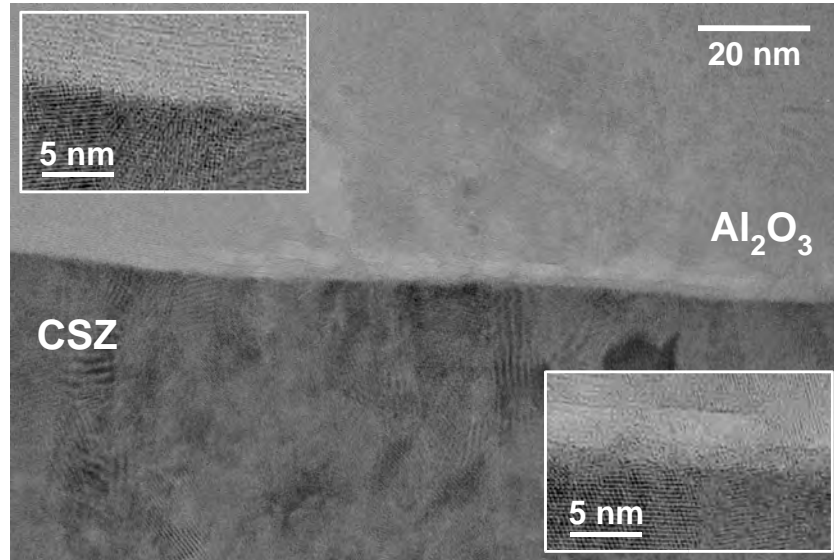


Abbildung 4.8: HRTEM-Aufnahme einer CSZ/Al₂O₃-Grenzfläche nach dem Auslagern. In dem rechten vergrößerten Ausschnitt ist ein grenzflächennaher Hohlraum im Al₂O₃ zu sehen.

In den ausgelagerten und damit nachkristallisierten Proben kann man in einigen Regionen der Al₂O₃-Schichten, auch nahe der CSZ/Al₂O₃-Grenzfläche, längliche Poren mit Durchmessern zwischen 2 nm und 10 nm identifizieren (Abbildung 4.8, rechter Ausschnitt). Die Poren sind entlang der Al₂O₃-Korngrenzen und der CSZ/Al₂O₃-Grenzflächen in Ketten angeordnet. In den HRTEM- und TEM-Aufnahmen zeigt sich, dass diese Poren nur zum Teil miteinander verbunden sind und nicht im direkten Kontakt mit der CSZ/Al₂O₃-Grenzfläche stehen. Der mittlere Abstand beträgt etwa 3 nm.

Elektrische Charakterisierung und Oxidionenleitfähigkeit

Die ionische Leitfähigkeit aller hergestellten Multischichtproben ist im Temperaturbereich zwischen 475 °C und 675 °C mittels (DC) Gleichspannungs- und (Impedanz, AC) Wechselspannungsmessungen bestimmt worden. Die gemessenen Leitfähigkeiten sind zunächst nicht zeitlich konstant gewesen. Erst nach längeren Auslagern konnte eine konstante und reproduzierbare Leitfähigkeit erreicht werden (mind. 100 h bei 800 °C, siehe Abschnitt 4.4.2). Der Restleitwert der Al₂O₃-Substrate ohne Multischicht und des benutzten Probenhalters aus Al₂O₃-Keramik ist in Blindmessungen bestimmt worden und liegt zwei Größenordnungen unter der der Multischichtproben.

In den Nyquist-Auftragungen der Impedanzdaten aller Multischichtproben ist nur ein einziger Halbkreis auszumachen (Abbildung 4.9 für ein Multischichtsystem mit 5 CSZ-Einzelschichten ($n = 5$)). Die Halbkreise sind nahezu ideal (Mittelpunkt auf der Z'-Achse) und der Durchmesser gleicht den gemessenen Gleichspannungswiderständen. Aus den Scheitelfrequenzen $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ kann

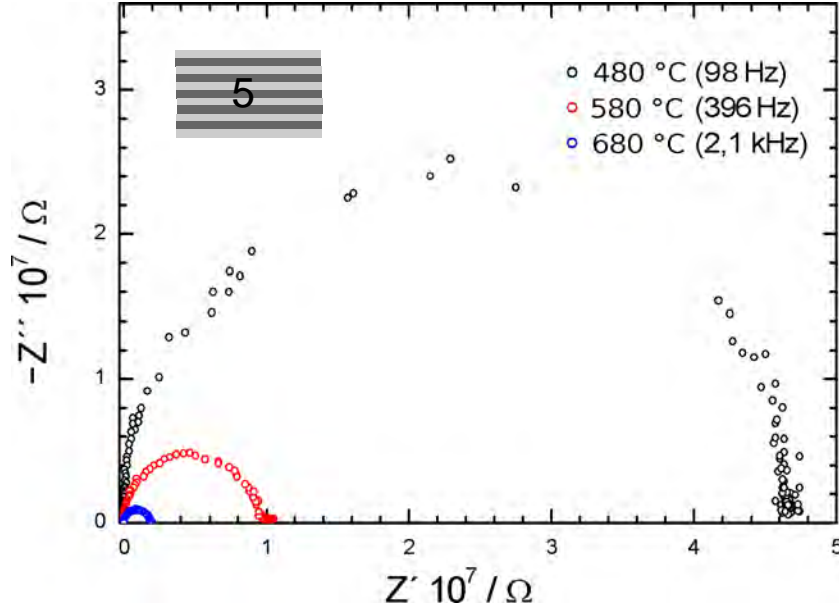


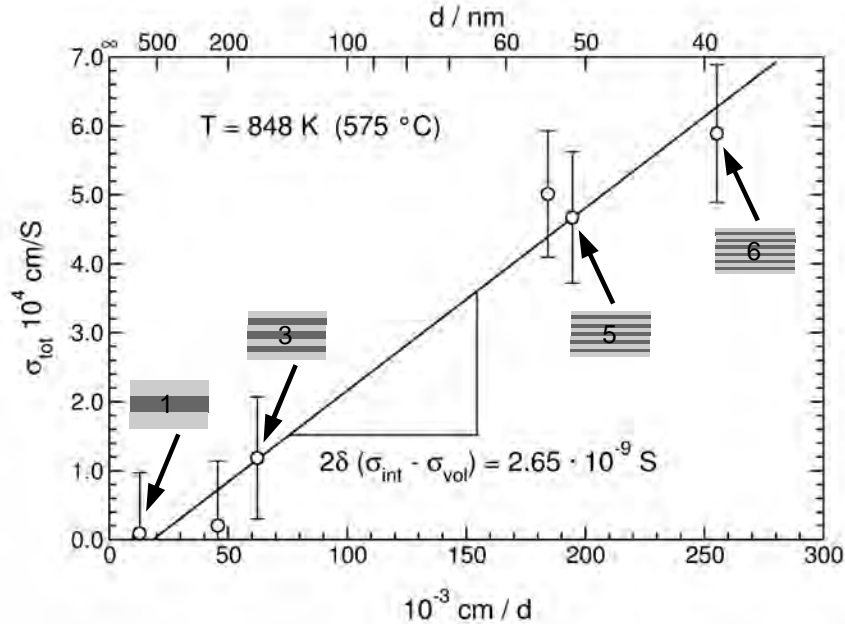
Abbildung 4.9: Impedanzspektren (Nyquist-Auftragung) bei drei verschiedenen Temperaturen für ein Multischichtsystem mit 5 CSZ- und 4 Al_2O_3 -Schichten ($n = 5$). Die Scheitelfrequenzen ν_0 der Halbkreise sind in Klammern angegeben.

eine temperaturunabhängige Kapazität $C = 1/\omega_0 R$ von ca. 40 pF errechnet werden.

Verschiedene Multischichtproben zeigen bei einer konstanten Temperatur eine zunehmende Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} mit zunehmender Zahl n an CSZ-Schichten bzw. abnehmender Dicke d der CSZ-Schichten (Abbildung 4.10). Für die untersuchten Proben liegt eine lineare Abhängigkeit von σ_{tot} von der Phasengrenzdicke $1/d$ vor. Bei einer Temperatur von 575 °C (848 K) steigt die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} der Multischichtsysteme um etwa den Faktor 60 (1,8 Größenordnungen) an, wenn die individuelle Dicke der CSZ-Schichten von 780 nm ($n = 1$) auf 39 nm ($n = 6$) verringert wird.

Aufgrund der Streuung der Leitfähigkeitsdaten schneidet eine Regressionsgerade die σ_{tot} -Achse bei einem negativen, d.h. physikalisch nicht sinnvollen Wert. Die Gesamtleitfähigkeit der Probe bei 575 °C mit nur einer einzelnen CSZ-Schicht (0,780 μm) entspricht $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$.

Aus der Änderung der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} der CSZ-Schichten kann man schließen, dass die Volumenleitfähigkeit σ_{vol} bei 575 °C mindestens eine Größenordnung kleiner ist als die CSZ/ Al_2O_3 -Grenzflächenleitfähigkeit σ_{int} . Aus der Steigung $2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$ kann daher der Leitwert $\delta\sigma_{\text{int}}$ der CSZ/ Al_2O_3 -Grenzflächen mit $1,32 \cdot 10^{-9} \text{ S}$ für 575 °C abgeschätzt werden. Für andere Temperaturen können die Leitwerte $\delta\sigma_{\text{int}}$ aus der Arrhenius-Auftragung in Abbildung 4.12 entnommen werden.



Abbildungung 4.10: Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} für verschiedene CSZ/ Al_2O_3 -Multischichtsysteme als Funktion der reziproken CSZ-Schichtdicke $1/d$ bei einer Temperatur von 575 °C.

Aktivierungsenergie des ionischen Transport parallel zu den CSZ/ Al_2O_3 -Grenzflächen

An drei ausgewählten Multischichtsystemen ist die ionische Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} über einen größeren Temperaturbereich von 350 °C bis 700 °C gemessen worden. Aus einer Arrhenius-Auftragung (siehe Abbildung 4.11) ergibt sich eine Abnahme der mittleren Aktivierungsenergie $E_{a,\text{tot}}$ für die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} der CSZ-Schichten mit abnehmender Dicke d der bzw. mit zunehmender Zahl n von CSZ/ Al_2O_3 -Grenzflächen. Die numerischen Ergebnisse für alle untersuchten Multischichtsysteme sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Die Grenzflächenleitwerte $\delta\sigma_{\text{int}}$, die sich aus den Steigungen der Auftragungen von Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} und der Phasengrenzdicke $1/d$ ermitteln lassen (siehe Abbildung 4.10 für 575 °C), können in einer Arrhenius-Auftragung (Abbildung 4.12) auch direkt zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{a,\text{int}}$ für den Grenzflächentransport benutzt werden. Die Aktivierungsenergie $E_{a,\text{int}}$ für den Grenzflächentransport ergibt sich aus der Steigung zu $(70 \pm 10) \text{ kJ mol}^{-1}$ (0,72 eV).

4.4.3 Diskussion

Mikroskopische Struktur der CSZ/ Al_2O_3 -Multischichten

Al_2O_3 scheidet sich bei der Dünnschichtpräparation mittels gepulster Laserdeposition bei einem Hintergrundgasdruck von 0,02 mbar O_2 selbst bei Substrattemperaturen von 1000 °C nahezu röntgenamorph ab. Nur durch eine lange Aus-

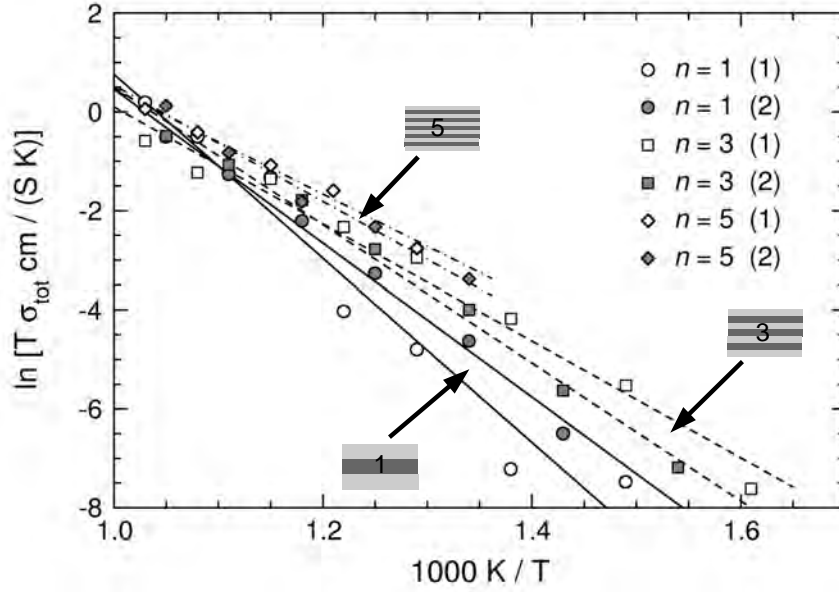


Abbildung 4.11: Arrhenius-Auftragung der Gesamtleitfähigkeiten σ_{tot} für CSZ/Al₂O₃-Multischichtsysteme mit 1, 3 und 5 CSZ-Schichten ($n = 1, 3$ und 5). Die erste Messreihe (1) und die zweite Messreihe (2) mit erneuerten Elektroden wurden an den gleichen Multischichtproben durchgeführt.

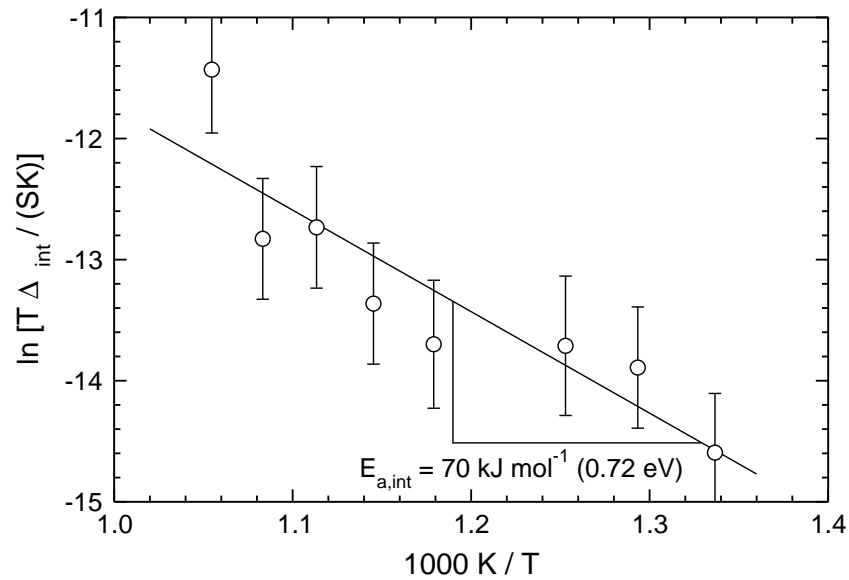


Abbildung 4.12: Arrhenius-Auftragung der Leitwerte $\delta\sigma_{\text{int}}$ der CSZ/Al₂O₃-Grenzflächen für verschiedene Temperaturen T .

lagerung kann ein vollständig kristallisiertes Multischichtsystem erhalten werden (800 °C/100 h). Nach der vollständigen Kristallisation der Al₂O₃-Schichten ändert sich die Mikrostruktur des Systems bei den Messtemperaturen zwischen 350 °C und 700 °C nicht mehr (Phasengrenzen und Korngrenzen). Die gemessene ionische Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} der CSZ-Schichten bleibt konstant.

Nach der Rekristallisation können Poren in den Al₂O₃-Schichten beobachtet werden, die sehr wahrscheinlich eine direkte Folge dieses Prozesses sind. Es ist allerdings noch nicht klar, ob diese Poren Folge einer Gitterrelaxation in der Nähe von Grenzflächen wie Korn- und Phasengrenzen oder Folge einer allgemeinen Volumenkontraktion aufgrund unterschiedlicher molarer Volumina der kristallinen und der amorphen Al₂O₃-Modifikation sind. Nach dem Kristallisationsprozess sind die Poren stets in der Nähe von Grenzflächen, nie im Volumen der Al₂O₃-Kristallite zu finden.

Die CSZ-Schichten können mittels PLD bei einer Substrattemperatur von 600 °C direkt kristallin präpariert werden. Die Schichten haben eine säulenartige Mikrostruktur. Aufgrund dieser Struktur existieren daher Korngrenzen und damit zusätzliche Grenzflächen senkrecht zu der CSZ/Al₂O₃-Phasengrenze. Parallel zu den CSZ/Al₂O₃-Phasengrenzen gibt es keine weiteren Korngrenzen.

α -Al₂O₃ und calziumoxidstabilisiertes ZrO₂ (CSZ) haben sehr unterschiedliche Gittersymmetrien. CSZ kristallisiert in der kubischen Flussspatstruktur mit der Raumgruppe Fm $\bar{3}$ m und Al₂O₃ in der trigonalen Korundstruktur mit der Raumgruppe R $\bar{3}$ c (Gitterparameter siehe auch Tabelle 4.2):

CSZ (mit 8,8 mol% CaO):

$$d_{(\bar{1}10)} = \frac{1}{2}\sqrt{2} a_{\text{CSZ}} = 3,6246 \text{ \AA}$$

$$\frac{3}{2} d_{(11\bar{2})} = \frac{1}{4}\sqrt{6} a_{\text{CSZ}} = 3,1390 \text{ \AA}$$

Al₂O₃:

$$\frac{2}{3} d_{(\bar{1}100)} = \frac{1}{3}\sqrt{3} a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,7447 \text{ \AA}$$

$$d_{(11\bar{2}0)} = \frac{1}{2} a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,3770 \text{ \AA}$$

Beiden Strukturen liegt kein gemeinsames Strukturmotiv zugrunde. Im CSZ liegt eine kubisch primitive Packung der Oxidionen und eine kubisch dichteste Packung von Kationen vor. Im α -Al₂O₃ liegt eine hexagonal dichteste Packung von Oxidionen vor. Es gibt in diesen System nur wenige mögliche gemeinsame niedrig indizierte Grenzflächen mit gleicher Symmetrie. Für eine Orientierung (111) CSZ || (0001) Al₂O₃, [$\bar{1}10$] CSZ || [$\bar{1}10$] Al₂O₃ würde bei Vorliegen einer 1:1-Kommensurabilität zwischen den dichtest besetzten Gitterebenen eine Fehlpassung $f_{\text{CSZ/Al}_2\text{O}_3}$ von -25,4% vorliegen. Für eine 4:3-Kommensurabilität zwischen den dichtest besetzten Gitterebenen erhält man für dieses System bei einer Fehlpassung von 0,97% die beste Übereinstimmung:

$$f_{\text{CSZ/Al}_2\text{O}_3} = \frac{4 \cdot d_{(11\bar{2}0)}^{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3 \cdot \frac{3}{2} d_{(11\bar{2})}^{\text{CSZ}}}{3 \cdot \frac{3}{2} d_{(11\bar{2})}^{\text{CSZ}}} \cdot 100\% \quad (4.13)$$

Das verwendete (22 $\bar{4}$ 3) Al₂O₃-Substrat hat aber eine verhältnismäßig hoch indizierte Oberfläche. Entsprechend der Ergebnisse aus den TEM/HRTEM-, SAED- und XRD-Untersuchungen können die aufgewachsenen CSZ- und Al₂O₃-Schichten keine einfachen Orientierungsbeziehungen untereinander bzw. zum

Substrat aufbauen. Die einzelnen Lagen dieses Multischichtsystems haben daher eine verhältnismäßig große mittlere Gitterfehlpassung. In den hochauflösenden TEM-Aufnahmen zeigen sich daher keine durchgehenden Gitterebenen zwischen den CSZ- und den Al_2O_3 -Schichten. In einem Bereich < 1 nm findet ein diffuser Übergang statt. Die Grenzfläche CSZ/ Al_2O_3 ist sehr wahrscheinlich inkohärent.

Oxidionenleitfähigkeit

Das bei den Gleichspannungs- und Impedanzmessungen beobachtete Verhalten der Multischichtproben lässt sich mit dem in Abbildung 4.13 dargestellten Ersatzschaltbild beschreiben. Die gemessenen Gleichspannungsleitfähigkeiten unterscheiden sich nicht nennenswert von den aus den Impedanzmessungen ermittelten Wechsellspannungsleitfähigkeiten. Der Polarisationswiderstand R_e der Elektroden ist daher im Vergleich zum Widerstand des CSZ/ Al_2O_3 -Multischichtsystems vernachlässigbar klein.

In Nyquist-Auftragungen (Impedanzmessungen) kann nur ein einziger idealer Halbkreis identifiziert werden. Dieses Verhalten entspricht einem einzelnen parallelen RC-Glied. Die große temperaturunabhängige Kapazität von etwa 40 pF lässt darauf schließen, dass es sich hierbei insbesondere um die geometrische Kapazität des Probenhalters und der parallelen Zuleitungsdrähte handelt. Bei schlechter Abschirmung erzeugen parallelen Zuleitungsdrähte mit einem Abstand von etwa 5 mm und einer Länge von 50 cm geometrische Kapazitäten von etwa 30 bis 40 pF. Die Kapazität des Al_2O_3 -Substrates und der überstehenden Elektroden ist etwa zwei Größenordnungen kleiner. Die nahezu idealen Halbkreise in den Nyquist-Auftragungen stimmen gut mit den Beobachtungen aus anderen Arbeiten an Dünnschicht- bzw. Multischichtsystemen überein [35, 36, 40–42, 44, 45].

Das Auftreten eines einzelnen idealen Halbkreises kann über die besondere Dünnschichtgeometrie derartiger Multischichtsysteme erklärt werden. Die Querschnittsflächen der Multischicht und des Substrats unterscheiden sich um drei Größenordnungen ($1 \mu\text{m} : 1 \text{ mm}$). Die Kapazität des Dünnschichtsystems mit den Einzelkapazitäten der Kornvolumina C_{vol} , der Korngrenzen C_{gb} und Phasengrenzen C_{int} ist vernachlässigbar klein gegenüber der reinen geometrischen Kapazität C_s des viel dickeren Substrates (mit Probenhalter und Zuleitungen). Dagegen ist aber der Gesamtwiderstand des Multischichtsystem viel kleiner als der Widerstand R_s des Ionen- und Elektronenleitung blockierenden Substrats, d.h. der Substratwiderstand R_s ist viel größer als der Widerstand der gut leitenden Phasengrenzen R_{int} , als der Volumenwiderstand der Körner und der Korngrenz-widerstand $R_{\text{vol}} + R_{\text{gb}}$. Dies sollte als Äquivalentschaltbild zu einem einzelnen RC-Glied aus der geometrischen Kapazität C_s des Substrates (mit Probenhalter und Zuleitungen) und aus einem Widerstand entsprechend einer Parallelschaltung aus Phasengrenzpfad R_{int} und einem Leitungspfad durch das Volumen und die Korngrenzen $R_{\text{vol}} + R_{\text{gb}}$ führen. Aufgrund des vernachlässigbaren Polarisationswiderstands R_e der Elektroden kann kein zweiter Halbkreis im Bereich niedriger Meßfrequenzen identifiziert werden, der diesen Widerstandsanteil und die Elektrodenkapazität repräsentiert.

Das in Abschnitt 4.3 aufgestellte einfache geometrische Modell zur Leitung in einem Multischichtsystem wird von den Messergebnissen am System CSZ/ Al_2O_3 bestätigt. Die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} der CSZ-Schichten nimmt ausgehend von

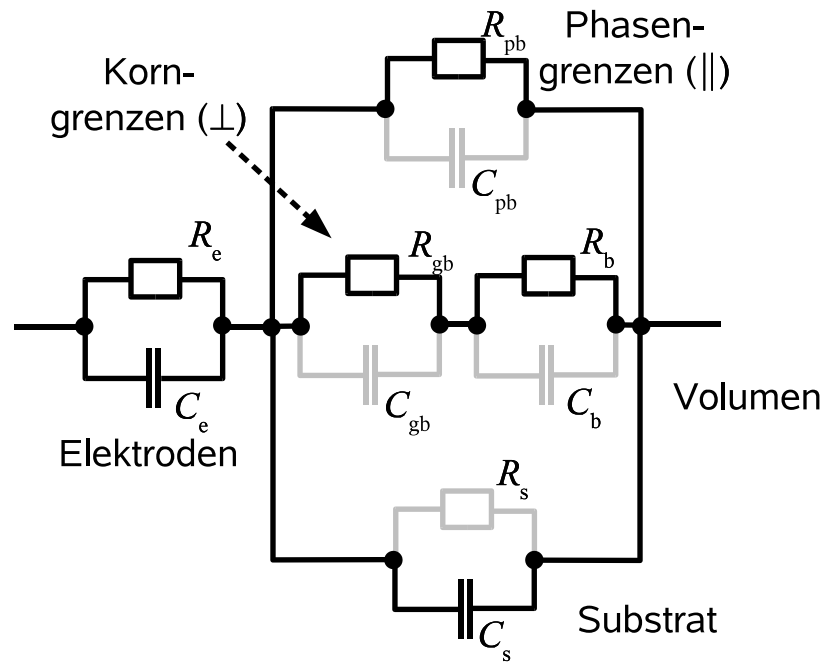


Abbildung 4.13: Mögliches Äquivalentschaltbild für ein Multischicht-Dünnschichtsystem ($R_s \gg R_{\text{int}}, R_{\text{gb}}, R_{\text{vol}}$ und $C_s \gg C_{\text{int}}, C_{\text{gb}}, C_{\text{vol}}$). Der Polarisationswiderstand der Elektroden ist vernachlässigbar, $R_e \ll R_{\text{int}}, R_{\text{gb}}, R_{\text{vol}}$.

der Leitfähigkeit einer Volumenprobe mit abnehmender Schichtdicke d bzw. zunehmender Phasengrenzdicke $1/d$ signifikant zu. Der lineare Zusammenhang zwischen der mittleren Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} und der Phasengrenzdicke $1/d$ wird bestätigt. Das gewählte System kann bis zu der untersuchten kleinsten mittleren Schichtdicke von 39 nm tatsächlich als Parallelschaltung von zwei unabhängigen Leitungspfaden angesehen werden.

Die Ausdehnung δ des grenzflächennahen Bereichs, der für die erhöhte ionische Leitung verantwortlich ist, muss daher kleiner als die kleinste untersuchte Schichtdicke von 39 nm sein. Wenn die Region mit erhöhter Grenzflächenleitung δ mit den Abmessungen des in den HRTEM-Untersuchungen gefundenen strukturell gestörten (diffusen) Übergangsbereichs zwischen CSZ und Al_2O_3 mit einer Dicke von etwa 1 nm identifiziert wird, so lässt sich aus dem Grenzflächenleitwert $\delta\sigma_{\text{int}}$ (Steigung in Abbildung 4.10) die Grenzflächenleitfähigkeit σ_{int} abschätzen. Bei einer Temperatur von 575 °C kann dann für den gemessenen Wert $\delta\sigma_{\text{int}} = 1,32 \cdot 10^{-9}$ S eine Grenzflächenleitfähigkeit $\sigma_{\text{int}} \approx 1,3 \cdot 10^{-2}$ S cm $^{-1}$ genähert werden. Dies wäre etwa 3 Größenordnungen höher als die Volumenleitfähigkeit σ_{vol} von CSZ (mit 10 mol% CaO bei 575 °C: $\sigma_{\text{vol}} \approx 10^{-5}$ S cm $^{-1}$, Tabelle 4.4).

In der Auftragung der totalen Leitfähigkeit σ_{tot} gegen die Phasengrenzdicke $1/d$ schneidet die Regressionsgerade die σ_{tot} -Achse bei einem physikalisch nicht sinnvollen Wert anstatt bei der zu erwartenden Volumenleitfähigkeit σ_{vol} für CSZ, da die Leitfähigkeitsdaten relativ stark streuen. Die Gesamtleitfähigkeit der Probe bei 575 °C mit nur einer einzelnen CSZ-Schicht (0,780 μm) entspricht mit $8,7 \cdot 10^{-6}$ S cm $^{-1}$ annähernd dem zu erwartenden Literaturwert (Tabelle 4.4). Für ZrO_2 mit 8,7 mol% CaO sind direkt keine Daten verfügbar, doch erhält man für ZrO_2 mit 10 mol% CaO bei 575 °C (848 K) eine ionische Leitfähigkeit von $2,7 \cdot 10^{-5}$ S cm $^{-1}$. Für eine etwas geringere CaO-Dotierungskonzentrationen ist entsprechend mit einer noch kleineren Leitfähigkeit zu rechnen.

Die säulenartige Mikrostruktur der CSZ-Schichten ist entsprechend der Überlegungen in Abschnitt 4.3.2 zu behandeln. Die Korngrenzen in der CSZ-Schicht, senkrecht zur Phasengrenze CSZ und parallel zur Stromrichtung, können einen weiteren schnellen Ionenleitungs-/Diffusionspfad darstellen. Korngrenzen senkrecht zur Phasengrenze CSZ und senkrecht zur Stromrichtung können die Leitfähigkeit σ_{vol} des Volumenleitungspfades verringern.

Wenn die Leitfähigkeit parallel zu den Korngrenzen und der blockierende Effekt senkrecht zu den Korngrenzen hoch sind, sollte sich die aus dem Schnittpunkt der Regressionsgerade mit der σ_{tot} -Achse ermittelte Volumenleitfähigkeit von dem Literaturwert für die Volumenleitfähigkeit einkristalliner Proben unterscheiden. Die gemessene Steigerung der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} als Funktion der Phasengrenzdicke $1/d$ übersteigt die gemessene Volumenleitfähigkeit wie auch den Literaturwert um eine Größenordnung. Die Steigerung der Gesamtleitfähigkeit kann daher weiterhin einer erhöhten Phasengrenzleitfähigkeit σ_{int} in den CSZ/ Al_2O_3 -Phasengrenzen zugeschrieben werden.

Aktivierungsenergie

Die mittlere Aktivierungsenergie $E_{\text{a,tot}}$ für den gesamten Oxidionentransport in den Multischichtsystemen nimmt mit steigender Phasengrenzdicke ab (siehe

mol% CaO	$\sigma_{\text{vol}}/(\text{S cm}^{-1})$	T/K	$E_{\text{a,vol}}/\text{eV}$	T/K	Referenz
16	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1000	1,28	1073 - 2273	[196]
15	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1000	1,26	> 1000	[197]
12	$6,0 \cdot 10^{-3}$	1000	1,21	900 - 1100	[198, 199]
10	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1000	1,16	1073 - 2273	[196]
6	10^{-6}	1000 [#]	1,59	1088 - 1285	[200]
15	$2,3 \cdot 10^{-4}$	848	1,33	673 - 1073*	[201]
12	$2,4 \cdot 10^{-4}$	848	1,66	600 - 800	[198, 199]
12	$1,3 \cdot 10^{-4}$	848	1,30	673 - 1073*	[201]
10	$2,7 \cdot 10^{-5}$	848	1,38	673 - 1073*	[201]

Tabelle 4.4: Gesammelte Literaturdaten zur Oxidionenleitfähigkeit σ_{vol} und zur Aktivierungsenergie $E_{\text{a,vol}}$ für den Oxidionentransport in der Volumenphase von CSZ. Angegeben ist der CaO-Dotierungsgrad, der Temperaturbereich bei der Messung von $E_{\text{a,vol}}$ und die Messtemperatur der Leitfähigkeit. Bei allen Arbeiten wurde polykristallines (gesintertes) CSZ verwendet.

* Aktivierungsenergie ursprünglich nicht im zitierten Artikel berechnet

Leitfähigkeit ist extrapoliert

Abbildung 4.11 und Tabelle 4.3). In einem System mit 5 CSZ-Schichten ($n = 5$, $d = 54$ nm) ist die mittlere Aktivierungsenergie $E_{\text{a,tot}}$ mit 1,0 eV etwa 0,4 bis 0,5 eV kleiner als für das Volumenmaterial CSZ. Literaturdaten zur Aktivierungsenergie von CSZ sind in Tabelle 4.4) zusammengestellt. Leider sind keine Daten für CSZ mit 8,7 mol% CaO verfügbar, doch lässt sich für den Temperaturbereich unterhalb 900 K eine Aktivierungsenergie von mindestens 1,4 bis 1,5 eV abschätzen. CSZ neigt wie das yttriumoxidstabilisierte ZrO_2 (YSZ) bei Temperaturen T unterhalb 900 K zu einer merklichen Assoziatbildung zwischen den Sauerstoffleerstellen ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$) und den Dotierungsmetallkationen (Ca_{Zr}'' oder Y_{Zr}'). Die Assoziatbildung findet aufgrund der höheren Ladung der Ca_{Zr}'' -Defekte mit noch größeren Ausmaß als beim YSZ statt. Dies führt zu einer im unteren Temperaturbereich deutlich erhöhten, scheinbaren Aktivierungsenergie, die um den Betrag der Assoziatbildungsenthalpie vergrößert ist.

Aus den Grenzflächenleitwerten $\delta\sigma_{\text{int}}$, bestimmt aus Auftragungen von σ_{int} gegen $1/d$ für verschiedene Temperaturen, erhält man in einer Arrhenius-Auftragung direkt die Aktivierungsenergie $E_{\text{a,int}}$ für den Grenzflächentransport (Abbildung 4.12). Mit einem Wert von etwa 0,7 eV ist diese sogar um 0,7 bis 0,8 eV kleiner als die Aktivierungsenergie für das Volumenmaterial CSZ.

Die gemessene mittlere Aktivierungsenergie $E_{\text{a,tot}}$ für ein Schichtsystem ist ein gewichteter Mittelwert der Aktivierungsenergien für jeden möglichen Leitungspfad unter Berücksichtigung der jeweiligen lokalen Ladungsträgerdichten. Die aus den Grenzflächenleitwerten $\delta\sigma_{\text{int}}$ bestimmte Aktivierungsenergie $E_{\text{a,int}}$ für den Grenzflächentransport sollte daher ein unterer Grenzwert für die mittleren Aktivierungsenergien $E_{\text{a,tot}}$ für Multischichtsysteme mit noch dünneren Einzelschichten d bzw. noch höherer Phasengrenzdicke $1/d$ darstellen. Die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} der CSZ-Schichten von CSZ/ Al_2O_3 -Multischichtsystemen mit Schichtdicken d dünner als 54 nm ($n = 5$) bzw. 39 nm ($n = 6$) sollte daher noch weiter ansteigen.

4.5 Das System YSZ/Y₂O₃

4.5.1 Experimenteller Aufbau, Versuchsführung und Probencharakterisierung

Probenpräparation mittels gepulster Laserdeposition (PLD)

Zur Präparation der Multischichtproben wurden polierte, einkristalline Al₂O₃-Substrate (Saphir) mit der Orientierung (0001) und einer Dicke von 1 mm benutzt (CrysTeK/Berlin). Die Endpolitur wurde laut Hersteller mit 5 nm Diamantpaste durchgeführt (Epi-Politur). Für die Substratorientierung wird eine maximale Toleranz von $\pm 0,3^\circ$ angegeben. Die elektrische Restleitfähigkeit bei 500 °C beträgt maximal $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ (Herstellerangaben). Weitere Oberflächenbehandlungsschritte wurden nicht durchgeführt.

Alle YSZ/Y₂O₃-Multischichten wurden mittels gepulster Laserdeposition präpariert (Details siehe Kapitel 3). Die Y₂O₃-Targets sind aus 99,999% reinem Y₂O₃-Pulver der Firma Chempur/Karlsruhe durch Kaltpressen und Sintern bei 1500 °C für 48 h hergestellt worden. Fertig gesinterte YSZ-Targets mit 9,5 mol% Y₂O₃-Dotierung wurden von der Firma HTM-Reetz/Berlin erworben. Für die Herstellung der YSZ-Targets wurden ebenfalls 99,999% reine Ausgangsstoffe verwendet.

Die Targets wurden vor der Verwendung mittels XRD untersucht. Die ermittelten Gitterkonstanten und die Literaturwerte für Y₂O₃-stabilisiertes ZrO₂ und Y₂O₃ sind in Tabelle 4.5 zusammengestellt. Die Materialien sind phasenrein und zeigen innerhalb der Messgenauigkeit die aus der Literatur bekannten Gitterparameter (für YSZ siehe auch Abbildung 4.14):

	XRD-Messung	Literaturwert
Y ₂ O ₃ (Ia $\bar{3}$)	$a = 10,604 \text{ \AA}$	$a = 10,604 \text{ \AA}$ [202–204]
YSZ (Fm $\bar{3}$ m) (+ 9,5 mol% Y ₂ O ₃)	$a = 5,145 \text{ \AA}$	$a = 5,143 \text{ \AA}$ [194, 205, 206]

Tabelle 4.5: Gitterkonstanten des Y₂O₃-stabilisierten ZrO₂ und Y₂O₃ in den verwendeten Targetmaterialien aus XRD-Messungen und Literaturdaten

Die Substrattemperatur bei der Deposition betrug 800 °C (1123 K), als Hintergrundgas wurde Sauerstoff bei einem Kammerdruck von 0,06 mbar (6 Pa) verwendet. Die Ablation der Oxide wurde mit einem Excimerlaser bei einer Wellenlänge λ von 248 nm durchgeführt (Lambda-Physik ComPEX 201, KrF-Betrieb). Bei allen Proben betrug die Repetitionsrate 5 Hz und die mittlere Pulsenergie 250 mJ (Pulslänge ca. 25 ns). Dies entsprach einer Fluenz von etwa 25 J cm^{-2} auf der Targetoberfläche (bei ca. 3 mm² Fokusfläche).

Auf die Al₂O₃-Substrate ist vor der ersten YSZ-Lage des Multischichtsystems eine Zwischenschicht aus Y₂O₃ mit etwa der halben Schichtdicke wie die übrigen Lagen aufgedampft worden. Die Multischichtsysteme schließen immer mit einer Y₂O₃-Schicht ab:

$$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Substrat/Y}_2\text{O}_3/(\text{YSZ/Y}_2\text{O}_3) \times n$$

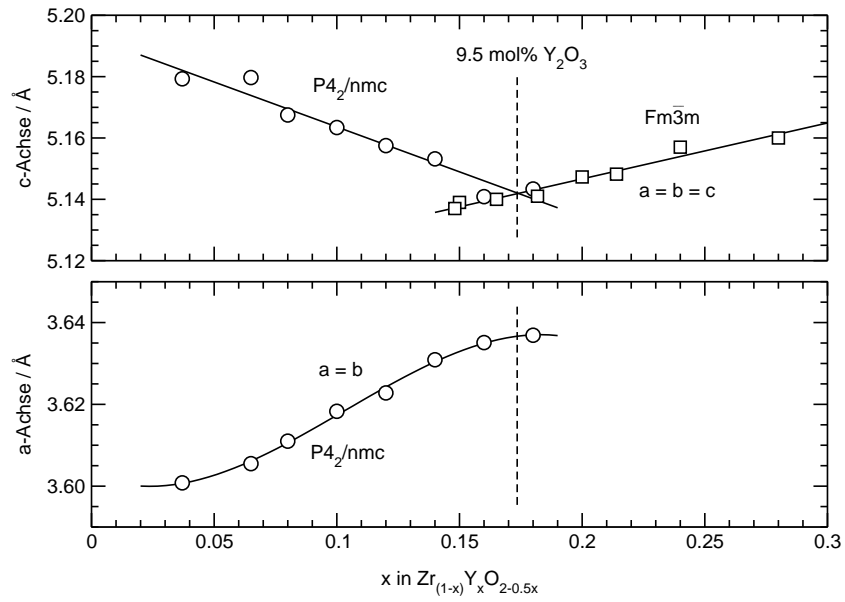


Abbildung 4.14: Gitterkonstanten für Y_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2 , zusammengestellt aus Literaturwerten aus JCPDS-ICDD (2000) und [194, 205–210]. Werte für die tetragonale, teilstabilisierte Phase sind mit roten Kreisen markiert (c in der oberen Grafik und $a = b$ in der unteren Grafik). Werte für die kubische, vollstabilisierte Phase sind mit blauen Quadraten markiert ($a = b = c$ in der oberen Grafik).

Damit ist eine symmetrische Anordnung um die YSZ-Lagen sichergestellt. In dem System kommen daher nur YSZ/ Y_2O_3 -Phasengrenzen als Ionenleiter/Isolator-Grenzflächen vor.

Die Substrate mit den Multischichten wurden in die für die elektrischen Messungen vorgesehene Probengröße zersägt ($10 \times 2 \times 0,5 \text{ mm}^3$) und an Luft für mindestens 12 h bei 800°C ausgelagert. Durch das Auslagern wird sichergestellt, dass die Proben kein herstellungsbedingtes Sauerstoffdefizit mehr vorweisen, welches sich durch eine Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit störend bei der anschließenden Messung der ionischen Leitfähigkeit bemerkbar machen würden.

Charakterisierung der Mikrostruktur mittels SEM, TEM/HRTEM, SAED und XRD

Zur schnellen Bestimmung der Kristallinität und der Orientierung bzw. Textur der Multischichten sind die Proben nach der Präparation mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, Siemens D 500 mit Bragg-Brentano-Geometrie, Graphitmonochromator und Cu-K_α -Strahlung) untersucht worden. Für alle Messungen ist eine Schrittweite von $0,03^\circ$ und eine Messzeit von 2 s gewählt worden. Die Proben werden während der Messung in der Schichtebene rotiert. Innerhalb der gewählten Messzeit findet eine volle Rotation statt.

Die Einzelschichtdicken der YSZ- und Y_2O_3 -Lagen in allen Proben sind nach Abschluss der Leitfähigkeitsmessungen mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (SEM, LEO Gemini 982) bestimmt worden. Ein Teil der Proben wurde weiter mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Philips CM20T and JEOL 4010) untersucht.

Für die SEM-Untersuchungen sind Querschnitte präpariert worden. Die Endpolitur wurde mit kolloidalem SiO_2 ($0,01 \mu\text{m}$) durchgeführt. Alle abgebildeten SEM-Aufnahmen sind im Rückstreumodus (BSE) bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV gemacht worden.

Für die TEM-Untersuchungen ist ein Teil der SEM-Querschnittsproben zunächst durch mechanisches Schleifen und dann mittels Ionenstrahlätzen bis zur Elektronentransparenz gedünnt worden ("Dimple-grinding", Ar^+ -Ionenstrahl dünnen bei 5 kV und 1 mA). Alle abgebildeten TEM-Aufnahmen sind bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV gemacht worden (Hellfeld, Dunkelfeld und SAED).

Elektrische Charakterisierung und Oxidionenleitfähigkeit

Die Messungen der ionischen Leitfähigkeiten sind mit dem selben Aufbau durchgeführt worden wie die Experimente mit dem CSZ/ Al_2O_3 -System. Auf zwei gegenüberliegenden Flächen der Multischichtproben ($10 \times 0,5 \text{ mm}^2$ Längsseite) wurden Elektroden aus feinmaschigen Platinnetzen mit Leitsilberpaste aufgebracht (siehe Abbildung 4.5). Der Elektrodenabstand bei allen Proben betrug wieder 2 mm. Die porösen Elektroden aus Silber erlauben auch für das YSZ/ Y_2O_3 -System den freien Austausch von Sauerstoff (quasi-reversible Elektroden für Oxidanionen, kleiner Polarisationswiderstand).

An den Proben wurden in einem Hochtemperaturofen an Luft Wechselspannungs- (AC/Impedanz) wie auch Gleichspannungsmessungen (DC) durch-

geführt. Für die Wechselspannungsmessungen stand eine Impedanzbrücke mit einem Frequenzbereich zwischen 0,1 Hz bis 5 MHz zur Verfügung (EG&G Instruments, Princeton Applied Research, Model 1025). Für die Gleichspannungsmessungen wurde ein Potentiostat/Galvanostat (EG&G Instruments, Princeton Applied Research, Model 263A) und ein hochohmiges Digitalmultimeter benutzt (Keithley DMM 2001). Die Temperaturmessung geschah in beiden Fällen mit einem direkt an der Probe platzierten Thermoelement vom Typ S (Pt-Pt10Rh).

4.5.2 Ergebnisse

Charakterisierung der Mikrostruktur mittels SEM, TEM/HRTEM, SAED und XRD

In allen Multischichtproben sind die YSZ- und die Y_2O_3 -Schichten bereits direkt nach der PLD-Präparation vollständig kristallin. In den XRD-Untersuchungen findet man Reflexe von beiden Schichtmaterialien (Abbildung 4.15). Die bei weitem intensivsten Reflexe sind (111) YSZ und (222) Y_2O_3 . Dies weist auf eine sehr starke Texturierung der Schichten und auf eine strenge Orientierungsbeziehung zwischen den Schichten hin:

- i) (111) YSZ \parallel (111) Y_2O_3
- ii) (113) YSZ \parallel (113) Y_2O_3

Die Orientierung ii) hat nur einen sehr geringen Anteil. Die Zuordnung dieser Orientierung allein aus den XRD-Daten ist nicht ganz eindeutig, da (113) YSZ, (226) Y_2O_3 , (222) YSZ und (444) Y_2O_3 sehr ähnliche d -Werte besitzen.

Die Gitterkonstanten der YSZ-Schichten sind in den unbehandelten Schichten durchschnittlich um +2,2% gegenüber dem Literaturwert für YSZ-Volumenproben gedehnt. Für die Y_2O_3 -Schichten findet man eine durchschnittliche Dehnung von nur etwa +1,3%. Ein weiteres Auslagern an Luft (800 °C, 12 h) verschmälert die Reflexbreiten, vergrößert die absoluten Reflexintensitäten und verkleinert die gemessenen Gitterparameter (Tabelle 4.6). Die Reflexe (111) YSZ und (222) Y_2O_3 bleiben auch nach dem Auslagern am intensivsten. Die Gitterkonstanten der YSZ-Schichten sind in den ausgelagerten Schichten durchschnittlich nur noch um +1,1%, die Gitterkonstanten der Y_2O_3 -Schichten durchschnittlich noch um +0,8% gedehnt.

TEM-Untersuchungen zeigen eine säulenartige Mikrostruktur der YSZ- und Y_2O_3 -Schichten. In der Hellfeldaufnahme a) in Abbildung 4.16 erkennt man einzelne einkristalline YSZ- und Y_2O_3 -Säulen, die in ihrer Höhe jeweils die Dicke einer Einzelschicht einnehmen und aneinander anschließen. Die Säulenstruktur zieht sich unabhängig von den YSZ/ Y_2O_3 -Phasengrenzen durch das gesamte Schichtsystem. Der mittlere Durchmesser der Säulen beträgt etwa 60 nm.

Die HRTEM-Untersuchungen in Abbildung 4.17 bestätigen die durchgehende Säulenstruktur der YSZ- und Y_2O_3 -Schichten. Die Phasengrenze hebt sich in dieser Darstellung fast überhaupt nicht ab, da die abgebildeten Gitterebenen aus der YSZ-Phase direkt in die Y_2O_3 -Phase übergehen. Der Korngrenzkontrast zu den anders orientierten Nachbarsäulen ist deutlich stärker. Durch Fourier-Transformationen von ausgewählten Bereichen aus der Detailaufnahme b) in Abbildung 4.17 erhält man Darstellungen der reziproken Gitter. Die Orientierung der einzelnen YSZ- und Y_2O_3 -Säulen kann durch Indizierung der

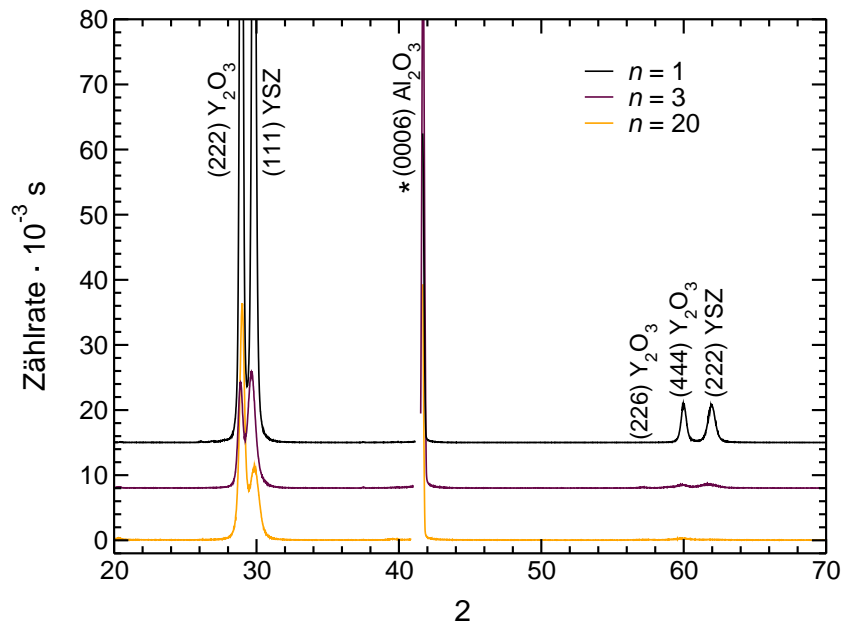


Abbildung 4.15: XRD (Bragg-Brentano, Cu-K α) von YSZ/Y $_2$ O $_3$ -Multischichten mit 1, 3 und 20 YSZ-Schichten ($n = 1, 3$ und 20) nach 12 h Auslagern bei 800 °C (Tabelle 4.6). Die für YSZ und Y $_2$ O $_3$ indizierten Reflexe sind im Diffraktogramm angegeben, mit "*" sind die Reflexe des Al $_2$ O $_3$ -Substrates markiert.

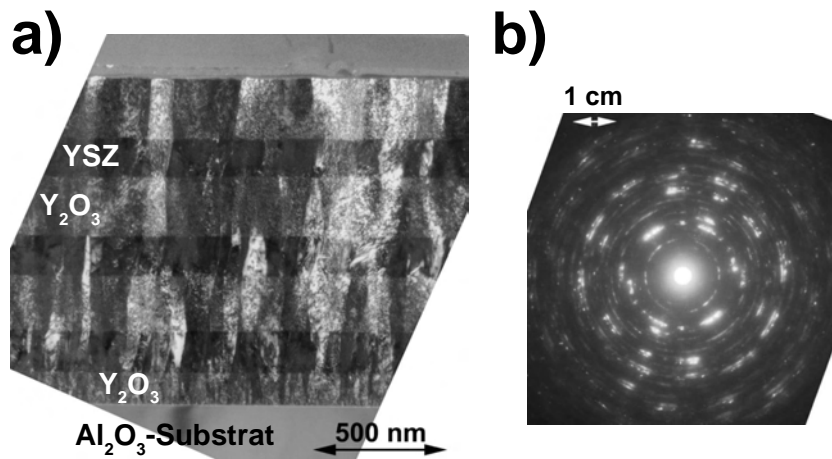


Abbildung 4.16: a) TEM-Aufnahme (Hellfeld) und c) SAED der YSZ/Y $_2$ O $_3$ -Multischicht mit 3 YSZ-Schichten ($n = 3$) direkt nach der Präparation mittels PLD.

n	d/nm	$a_{\text{YSZ}}/\text{\AA}$	Abw. Lit. %	$a_{\text{Y}_2\text{O}_3}/\text{\AA}$	Abw. Lit. %	$E_{\text{a,tot}}/\text{eV}$	Bemerkung
1	526	5,267	+2,4%	10,722	+1,1%		nach PLD
		5,197	+1,0%	10,722	+1,1%		ausgelagert
1	260	5,247	+2,0%	10,711	+1,0%		nach PLD
		5,186	+0,8%	10,676	+0,7%	1,13[#]	ausgelagert
2	209	5,250	+2,1%	10,637	+0,3%		nach PLD
		-	-	-	-	1,12	ausgelagert
3	138	5,344	+3,8%	10,858	+2,4%		nach PLD
		5,270	+2,4%	10,702	+0,9%	1,10	ausgelagert, DC
						1,11	ausgelagert, AC
3	170	5,241	+1,9%	10,710	+1,0%		nach PLD
		5,212	+1,3%	10,703	+0,9%		ausgelagert*
10	-	5,269	+2,4%	10,792	+1,8%		nach PLD
		5,199	+1,1%	10,724	+1,1%		ausgelagert
10	34	-	-	-	-		nach PLD
		5,181	+0,7%	10,677	+0,7%	1,05	ausgelagert
20	24	5,178	+0,7%	10,777	+1,6%		nach PLD
		5,170	+0,5%	10,648	+0,4%	0,99	ausgelagert

Tabelle 4.6: Übersicht über alle hergestellten (0001) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/(\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3) \times n$ Multischichtsysteme. Die Schichtdicken d sind aus den SEM-Querschnitten bestimmt, die Gitterkonstanten a_{YSZ} und $a_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ aus den XRD-Messungen. Die Abweichungen der gemessenen Gitterkonstanten a_{YSZ} und $a_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ in Prozent beziehen sich auf die Literaturwerte entsprechend Tabelle 4.5. Für die elektrischen Messungen sind die ausgelagerten Multischichtproben benutzt worden.

* TEM/HRTEM-Untersuchung nach den elektrischen Messungen

[#] entspricht Volumenaktivierungsenergie, siehe Tabelle 4.7

- Wert nicht bestimmt

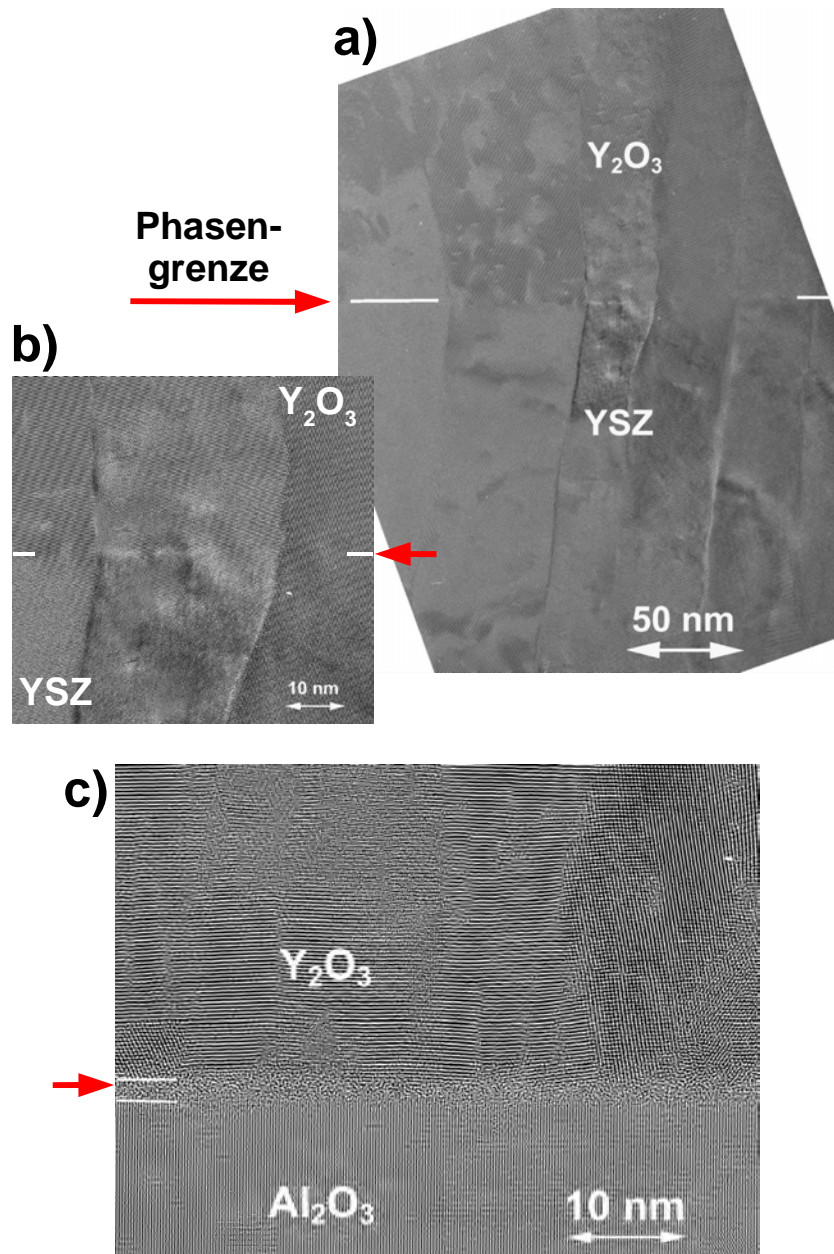


Abbildung 4.17: HRTEM-Aufnahmen einer YSZ/Y₂O₃-Multischicht direkt nach der Präparation mittels PLD. In a) und b) ist der Grenzflächenbereich YSZ/Y₂O₃ bei verschiedenen Vergrößerungen und in c) ist der Grenzflächenbereich Al₂O₃/Y₂O₃ zwischen der ersten Y₂O₃-Lage und dem Al₂O₃-Substrat dargestellt.

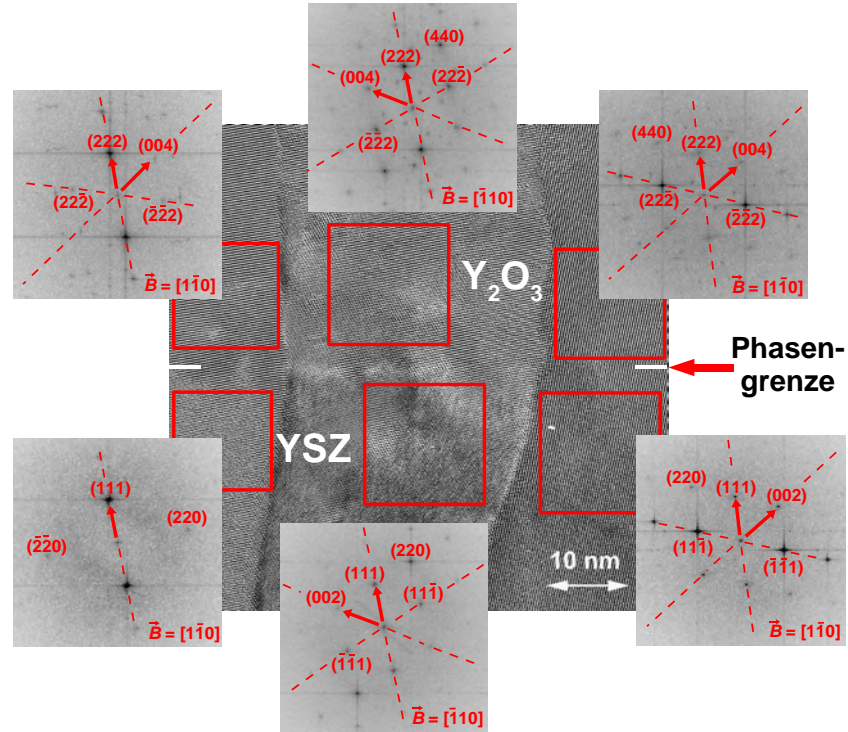


Abbildung 4.18: HRTEM-Aufnahme der YSZ/ Y_2O_3 -Phasengrenze aus Abbildung 4.17 b). An sechs ausgewählten Bereichen sind Fourier-Transformationen durchgeführt und indiziert worden. In den Darstellungen der reziproken Gitter ist rechts unten der in Strahlrichtung \vec{B} befindliche Gittervektor angegeben.

reziproken Gitter bestimmt werden (Abbildung 4.18). Für die bereits aus den XRD-Untersuchungen bekannte Orientierung i), $(111) \text{YSZ} \parallel (111) \text{Y}_2\text{O}_3$, erhält man folgenden azimutalen Orientierungsvarianten:

- i a) $(111) \text{YSZ} \parallel (111) \text{Y}_2\text{O}_3 \quad [\bar{1}10] \text{YSZ} \parallel [\bar{1}10] \text{Y}_2\text{O}_3 \parallel \vec{B}$
- i b) $(111) \text{YSZ} \parallel (111) \text{Y}_2\text{O}_3 \quad [1\bar{1}0] \text{YSZ} \parallel [1\bar{1}0] \text{Y}_2\text{O}_3 \parallel \vec{B}$

Der Vektor \vec{B} zeigt in die Strahlrichtung. Die beiden Varianten i a) und i b) gehen durch Spiegelung bzw. Rotation um die $[111]$ -Richtung um 60° ineinander über. Gleichorientierte YSZ- und Y_2O_3 -Kristallite liegen unmittelbar übereinander. Es gibt keine messbare Verkipfung zwischen den (111) -Ebenen der zu einer Säule gehörenden YSZ- und Y_2O_3 -Kristallite. Die $[111]$ -Richtungen des mittleren und des rechten Y_2O_3 -Kristallits in Abbildung 4.18 sind in der (110) -Ebene ca. 5° gegeneinander verkippt. Zwischen dem mittleren und dem linken Kristallit kann keine Verkipfung festgestellt werden.

Das SAED in Abbildung 4.16, b) stammt von der gesamten Dicke der Multischicht in a) und bestätigt die strengen Orientierungsbeziehungen zwischen den YSZ- und Y_2O_3 -Schichten. Es stellt eine Überlagerung der Beugungsbilder von YSZ und Y_2O_3 mit jeweils beiden azimutalen Orientierungsvarianten i a) und i b) dar. Die segmentartigen Aufweitungen der Reflexe entstehen durch die in den Schichten beobachteten Verkipfungen.

In den YSZ/Y₂O₃-Phasengrenzen können keine regelmässigen Versetzungsnetzwerke festgestellt werden. Die in der Phasengrenze liegenden Versetzungen haben unregelmäßige Abstände. Die gegenseitige Distanz ist aber nie kleiner als 10 nm.

Da in den XRD-Untersuchungen vom Y₂O₃ nur die (222)- und (444)-Reflexe auftauchen, kann man daraus schließen, dass auch die erste Y₂O₃-Schicht bereits die gleiche Orientierung hat wie die darauf folgenden, zwischen den YSZ-Schichten eingebetteten Y₂O₃-Schichten. Die HRTEM-Untersuchungen bestätigen diese Annahme. Für die Orientierungsbeziehung zum Substrat bedeutet dies:

$$(0001) \text{ Al}_2\text{O}_3 \parallel (111) \text{ Y}_2\text{O}_3$$

In der HRTEM-Aufnahme c) in Abbildung 4.17 unterscheidet sich die Phasengrenze zwischen dem (0001)-orientierten Al₂O₃-Substrat und der ersten Y₂O₃-Schicht deutlich von der YSZ/Y₂O₃-Phasengrenze in Aufnahme a). Zwischen Al₂O₃ und Y₂O₃ kann man einen etwa 3 nm breiten strukturlosen Bereich erkennen, in dem die beiden Gitter der Phasen ineinander übergehen.

Durch Fourier-Transformationen von ausgewählten Bereichen aus der Detailaufnahme c) in Abbildung 4.17 erhält man auch hier Darstellungen der reziproken Gitter. Die Orientierung der Y₂O₃-Kristallite in der untersten Schicht relativ zum Al₂O₃-Substrat kann durch Indizierung der reziproken Gitter bestimmt werden (Abbildung 4.19). Für die bereits in den XRD-Untersuchungen vermutete Orientierung (0001) Al₂O₃ \parallel (111) Y₂O₃ erhält man folgende azimutale Orientierungsvarianten:

$$\begin{aligned} \text{a) } & (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3 \parallel (111) \text{ Y}_2\text{O}_3 \\ & [\bar{1}10] \text{ Al}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}10] \text{ Y}_2\text{O}_3 \parallel \vec{B} \\ \text{b) } & (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3 \parallel (111) \text{ Y}_2\text{O}_3 \\ & [\bar{1}10] \text{ Al}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}\bar{1}0] \text{ Y}_2\text{O}_3 \parallel \vec{B} \end{aligned}$$

Die beiden Varianten a) und b) gehen durch Spiegelung bzw. Rotation um die [111]-Richtung um 60° ineinander über. Die (111)-Ebenen der untersuchten Y₂O₃-Kristallite in Abbildung 4.19 sind ca. 1° bzw. 5° gegenüber der (0001)-Ebene des Al₂O₃-Substrats verkippt.

Oxidionenleitfähigkeit

Die ionische Leitfähigkeit aller hergestellten Multischichtproben ist im Temperaturbereich zwischen 350 °C (623 K) und 700 °C (973 K) mittels Wechselspannungs- (Impedanz, AC) und Gleichspannungsmessungen (DC) bestimmt worden. Die Restleitwerte der Al₂O₃-Substrate ohne Multischicht bzw. der Restleitwert des benutzten Probenhalters aus Al₂O₃-Keramik sind in Blindmessungen ermittelt worden und liegen vier Größenordnungen unter dem der Multischichtproben.

In den Nyquist-Auftragungen aller mittels Impedanzspektroskopie vermessenen Multischichtproben ist nur ein einziger Halbkreis auszumachen (Abbildung 4.20, Multischicht mit 10 YSZ-Schichten). Die Halbkreise sind nahezu ideal (Mittelpunkt auf der Z'-Achse) und der Durchmesser gleicht den gemessenen Gleichspannungswiderständen. Aus den Scheitelfrequenzen $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ und

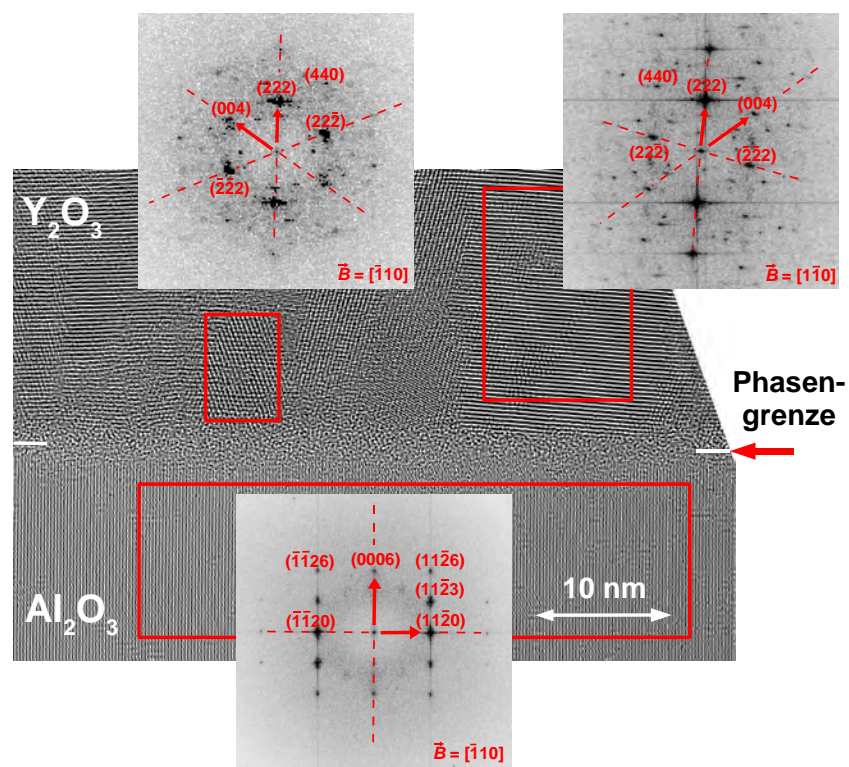


Abbildung 4.19: HRTEM-Aufnahme der $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasengrenze. An drei ausgewählten Bereichen sind Fourier-Transformationen durchgeführt und indiziert worden. In den Fourier-Transformationen ist rechts unten jeweils der in Strahlrichtung \vec{B} befindliche Gittervektor angegeben.

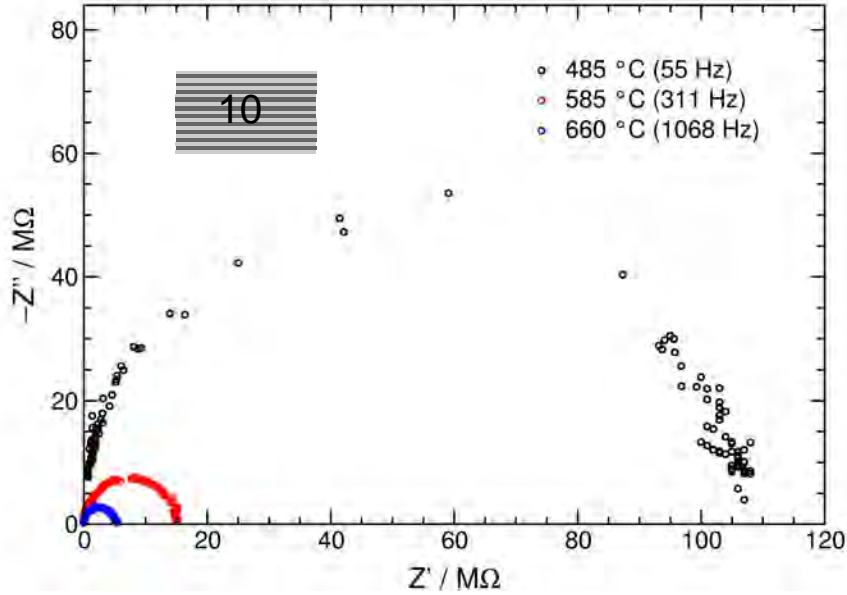


Abbildung 4.20: Impedanzspektren (Nyquist-Auftragung) bei drei verschiedenen Temperaturen für ein Multischichtsystem aus 10 YSZ- und 11 Y_2O_3 -Schichten ($n = 10$). Die Scheitelfrequenzen ν_0 der Halbkreise sind in Klammern angegeben.

dem Widerstandswert R des Durchmessers kann eine temperaturunabhängige Kapazität $C = 1/\omega_0 R$ von ca. 30 pF bestimmt werden.

In Abbildung 4.21 ist exemplarisch für eine Temperatur von 560 °C (833 K) die gemessene Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} gegen $1/d$ aufgetragen. Verschiedene Multischichtproben zeigen bei einer konstanten Temperatur mit zunehmender Anzahl an YSZ-Schichten n bzw. abnehmender Dicke d der YSZ-Schichten wieder eine zunehmende Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} . Das System YSZ/ Y_2O_3 zeigt eine lineare Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} von der Phasengrenzdicke $1/d$.

Die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} steigt um etwa den Faktor 1,3 (0,1 Größenordnungen) an, wenn die individuelle Dicke der YSZ-Schichten von 0,26 μm ($n = 1$) auf 24 nm ($n = 20$) verringert wird. Die Regressionsgerade schneidet die σ_{tot} -Achse bei etwa $1,86 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.

Aus der geringen Änderung der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} als Funktion der Phasengrenzdicke $1/d$ kann man schließen, dass die Grenzflächenleitfähigkeit σ_{int} der YSZ/ Y_2O_3 -Phasengrenzen die Volumenleitfähigkeit σ_{vol} des YSZ um weniger als eine Größenordnung übersteigt (Abbildung 4.21). Aus der Steigung $2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$ kann daher nur ein relativer Leitwert $\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$ der YSZ/ Y_2O_3 -Grenzflächen, bezogen auf die Volumenleitfähigkeit σ_{vol} , mit $6,9 \cdot 10^{-11} \text{ S}$ angegeben werden. Die relativen Leitwerte $\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$ für verschiedene Temperaturen können aus der Arrhenius-Auftragung in Abbildung 4.23 entnommen werden.

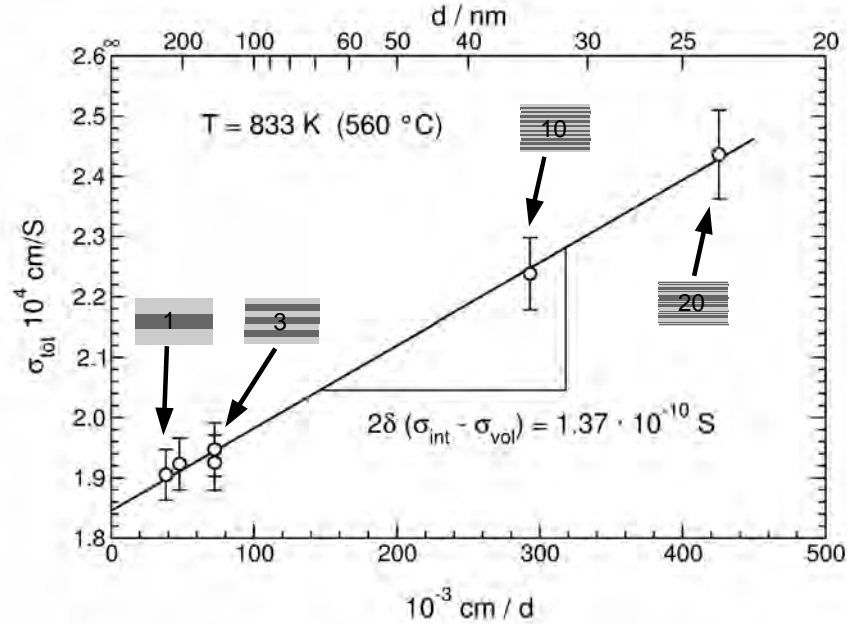


Abbildung 4.21: Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} für verschiedene YSZ/ Y_2O_3 -Multischichtsysteme als Funktion der reziproken YSZ-Schichtdicke $1/d$ bei einer Temperatur von 560 °C.

Aktivierungsenergie des ionischen Transports parallel zu den YSZ/ Y_2O_3 -Grenzflächen

An fünf ausgewählten Multischichtsystemen ist die ionische Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} über einen großen Temperaturbereich von 350 °C bis 700 °C gemessen worden. Aus einer Arrhenius-Auftragung der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} ergibt sich eine stetige Abnahme der mittleren Aktivierungsenergie $E_{a,\text{tot}}$ mit abnehmender Dicke d der bzw. mit zunehmender Zahl an YSZ/ Y_2O_3 -Grenzflächen (siehe Abbildung 4.22). Die numerischen Ergebnisse für alle untersuchten Multischichtsysteme sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

Mit den relativen Leitwerten $\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$ der YSZ/ Y_2O_3 -Grenzflächen, die sich aus den Steigungen der Auftragungen von Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} und Phasengrenzdicke $1/d$ ermitteln lassen (siehe Abbildung 4.10 für 561 °C), können auch in einer Arrhenius-Auftragung ausgewertet werden (Abbildung 4.12). Die Aktivierungsenergie für den relativen Leitwert der YSZ/ Y_2O_3 -Grenzflächen ergibt sich zu 81,9 kJ mol⁻¹ (0,85 eV).

4.5.3 Diskussion

Mikroskopische Struktur der YSZ/ Y_2O_3 -Multischichten

Die YSZ- und Y_2O_3 -Schichten scheiden sich bei der Präparation mittels gepulster Laserdeposition bei einer Substrattemperatur von 800 °C und einem Hintergrundgasdruck von 0,06 mbar O_2 sofort kristallin und orientiert ab. Dieser Temperatur- und Druckbereich wird von Infortuna et al. [211] ebenfalls beobachtet. Aus den XRD-, HRTEM- und SAED-Untersuchungen ergibt sich, dass

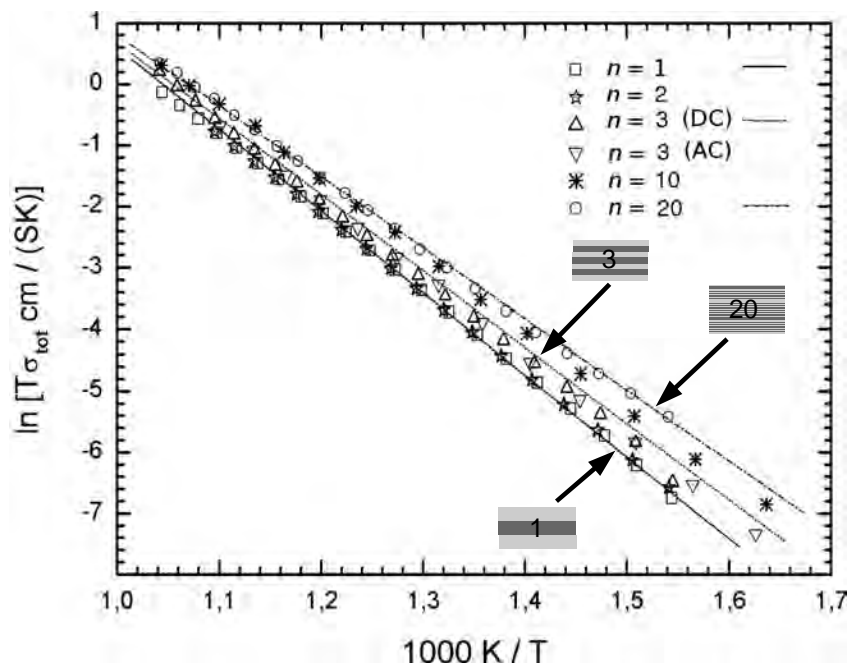


Abbildung 4.22: Arrhenius-Auftragung der Gesamtleitfähigkeiten σ_{tot} für Multischichtsysteme YSZ/ Y_2O_3 mit 1, 2, 3, 10 und 20 YSZ-Schichten ($n = 1, 2, 3, 10$ und 20). Die Leitfähigkeiten der Probe mit 3 YSZ-Schichten wurde zum einen mittels Gleichspannungsmessungen (DC) und zum anderen mittels Impedanzspektroskopie (AC) bestimmt.

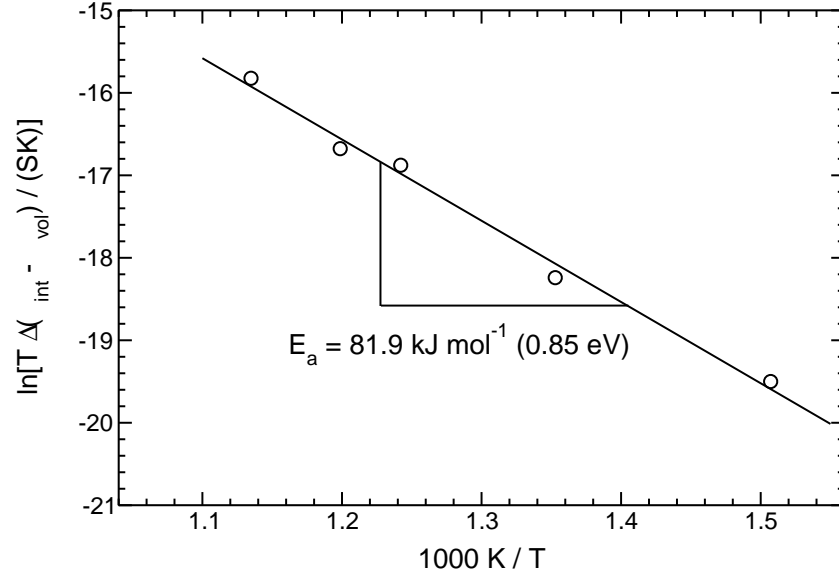


Abbildung 4.23: Arrhenius-Auftragung der relativen Leitwerte $\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$, gemessen an YSZ/ Y_2O_3 -Multischichtsystemen durch systematische Variation der Grenzflächendichte $1/d$ (Auftragung σ_{tot} gegen $1/d$ für 561 °C siehe Abbildung 4.21).

auf das (0001)-orientierte Al_2O_3 -Substrat YSZ und Y_2O_3 bevorzugt in (111)-orientierten säulenartigen Kristalliten aufwächst. Diese Orientierung wird vielfach in der Literatur für undotierte und dotierte Y_2O_3 -Dünnschichten beschrieben [212–219].

Aus der Reflexverschmälerung und -intensivierung bei weiterem Auslagern für 12 h bei 800 °C kann man schließen, dass lediglich die einzelnen einkristallinen Bereiche weiter wachsen. Kristallite mit der bevorzugten Orientierung bleiben erhalten bzw. wachsen auf Kosten anders orientierter Kristallite mit abweichender Orientierung.

Entsprechend der dreizähligen Symmetrie der (111) Y_2O_3 -Ebene und der sechszähligen Symmetrie der (0001) Al_2O_3 -Ebene muss es zwei Orientierungsvarianten geben, die in den Untersuchungen auch beide gefunden worden:

- i a) (111) YSZ \parallel (111) Y_2O_3 \parallel (0001) Al_2O_3
 $[\bar{1}10]$ YSZ \parallel $[\bar{1}10]$ Y_2O_3 \parallel $[\bar{1}10]$ Al_2O_3
- i b) (111) YSZ \parallel (111) Y_2O_3 (0001) Al_2O_3
 $[\bar{1}\bar{1}0]$ YSZ \parallel $[\bar{1}\bar{1}0]$ Y_2O_3 \parallel $[\bar{1}10]$ Al_2O_3

Die beiden Varianten gehen durch Rotation um 180° oder durch Spiegelung ineinander über (Abbildung 4.24). Beide Orientierungsvarianten werden in der Literatur von Heffelfinger et al. [220] und Korzenski et al. [221] bestätigt. Die Kristallite der ersten Y_2O_3 -Schicht wachsen bevorzugt mit einer der beiden Varianten der (111)-Orientierung auf und geben ihre Orientierungsvariante an die sich daran anschließenden alternierenden YSZ- und Y_2O_3 -Schichten weiter. Die einzelnen Säulen, die sich unabhängig von den YSZ/ Y_2O_3 -Phasengrenzen durch das gesamte Multischichtsystem hindurchziehen, gehören daher jeweils

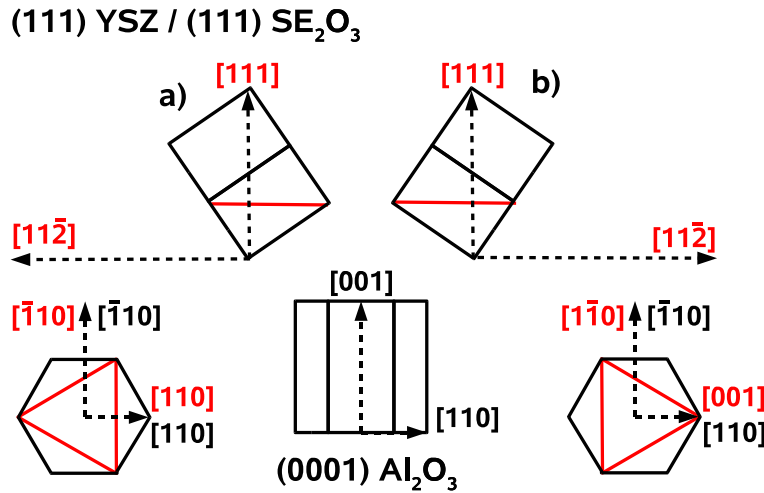


Abbildung 4.24: Varianten a) und b) für die Orientierung (111) YSZ \parallel (111) $\text{SE}_2\text{O}_3 \parallel$ (0001) Al_2O_3 (SE = seltene Erde). Dargestellt sind die Elementarzellen vom YSZ und SE_2O_3 (rechts und links oben), vom Al_2O_3 -Substrat (unten mitte) und die Projektionen beider Varianten auf die (0001) Al_2O_3 -Ebene (links und rechts unten). Die Gittervektoren von YSZ und SE_2O_3 sind rot und die vom Al_2O_3 -Substrat schwarz beschriftet.

eine der beiden Varianten i a) oder i b) an. Leichte Verkippungen werden nur zwischen verschiedenen Säulen beobachtet.

Die in den HRTEM, SAED- und XRD-Untersuchungen gefundenen strengen Orientierungsbeziehungen zwischen den YSZ- und Y_2O_3 -Schichten können anhand der gleichen Gittersymmetrien, den sehr ähnlichen Netzebenenabständen und den daraus resultierenden relativ kleinen Grenzflächenspannungen erklärt werden.

YSZ kristallisiert in der kubischen CaF_2 -Struktur (Flussspat) und Y_2O_3 in der kubischen $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Struktur (Bixbyit). Die $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Struktur geht aus der CaF_2 -Struktur durch Verdoppeln des Gitterparameters a und durch Entfernen von 16 O^{2-} -Ionen hervor (Gitterparameter siehe Tabelle 4.5):

1 Elementarzelle:

$$8 \times 1/8 \text{ A}^{4+} (\text{Ecke}) + 6 \times 1/2 \text{ A}^{4+} (\text{Fläche}) + 8 \text{ X}^{2+} (\text{Tetraederlücke}) = \text{A}_4\text{X}_8$$

$$8 \times \text{A}_4\text{X}_8 - 16 \text{ O}^{2-} = \text{A}_{32}\text{X}_{48} \cong \text{A}_2\text{X}_3$$

Gegenüber den idealen Positionen in der CaF_2 -Struktur sind die Kationen- und Anionenpositionen in der $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Struktur leicht verschoben (relaxiert). Im YSZ (Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) und im Y_2O_3 (Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$) bilden die Metallkationen eine kubisch dichteste Kugelpackung und die Anionen ein kubisch primitives Gitter. Für Y_2O_3 gilt dies aufgrund der relaxierten Atompositionen nur annähernd.

Die Anordnung der Kationen in den aneinandergrenzenden (111)-Ebenen von YSZ und Y_2O_3 sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Der kürzeste Abstand der Metallkationen entspricht den Netzebenenabständen ($\bar{1}10$) YSZ bzw. ($\bar{2}20$)

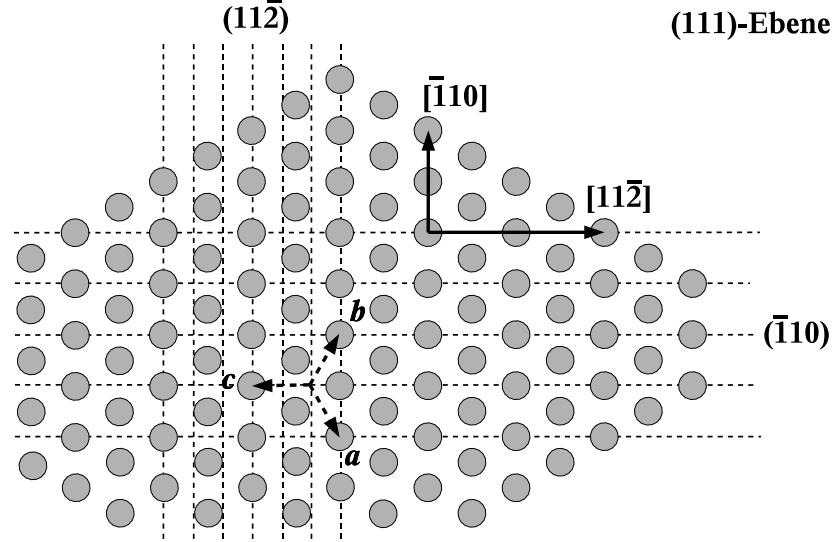


Abbildung 4.25: (111)-Gitterebene im YSZ mit einer dichtest gepackten Kationenlage. Die Gittervektoren a , b und c weisen alle in Richtungen oberhalb der Zeichenebene. Rot eingezeichnet sind exemplarisch Scharen von $(1\bar{1}0)$ - und $(11\bar{2})$ -Ebenen. Im Falle des Y_2O_3 sind alle Millerschen Indizes zu verdoppeln.

Y_2O_3 . Der Abstand der Metallkationen in den dicht besetzten Reihen entspricht $3/2$ der Netzebenenabständen $(11\bar{2})$ YSZ bzw. $(22\bar{4})$ Y_2O_3 :

$$\begin{aligned} \text{YSZ (mit 9,5 mol\% } Y_2O_3): \\ d_{(1\bar{1}0)} &= \frac{1}{2}\sqrt{2} a_{\text{YSZ}} = 3,6367 \text{ \AA} \\ \frac{3}{2} d_{(11\bar{2})} &= \frac{1}{4}\sqrt{6} a_{\text{YSZ}} = 3,1494 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Y_2O_3: \\ d_{(\bar{2}20)} &= \frac{1}{4}\sqrt{2} a_{Y_2O_3} = 3,7491 \text{ \AA} \\ \frac{3}{2} d_{(22\bar{4})} &= \frac{1}{8}\sqrt{6} a_{Y_2O_3} = 3,2468 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Für die vorliegenden Orientierungsvarianten i a) und i b) beträgt die auf die ionenleitende Phase YSZ bezogene Fehlpassung f_{ZrO_2/Y_2O_3} bei einer 1:1-Kommensurabilität zwischen den dicht besetzten Kationenreihen nur 3,09%:

$$f_{ZrO_2/Y_2O_3} = \frac{\frac{3}{2} d_{(22\bar{4})}^{Y_2O_3} - \frac{3}{2} d_{(11\bar{2})}^{YSZ}}{\frac{3}{2} d_{(11\bar{2})}^{YSZ}} \cdot 100\%$$

In den HRTEM-Aufnahmen kann beobachtet werden, wie die Gitterebenen der aneinandergrenzenden Phasen an der YSZ/ Y_2O_3 -Grenzfläche 1:1 ineinander übergehen (Abbildung 4.17). Bei dieser Phasengrenze handelt es sich wahrscheinlich um eine semikohärente Phasengrenze. Entsprechend der dreizähligen Symmetrie der aneinandergrenzenden Oberflächen und der vorliegenden azimuthalen Ausrichtung muß ein hexagonales Versetzungsnetzwerk vorliegen (analog Abbildung 2.13).

Wenn man annimmt, dass Fehlpassungsversetzungen mit dem Burgers-Vektor $1/2 [\bar{1}10]$ YSZ vorliegen und keine Verkipfung zwischen den Gittern vorliegt,

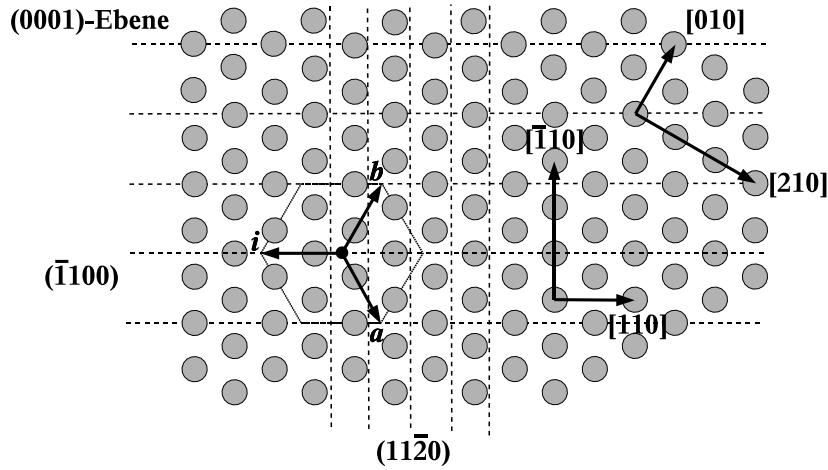


Abbildung 4.26: (0001)-Gitterebene im Al_2O_3 mit einer dichtest gepackten Anionenlage. Der Gittervektor c weist senkrecht zur Zeichenebene in Richtung des Betrachters. Rot eingezeichnet sind exemplarisch Scharen von $(\bar{1}100)$ - und $(11\bar{2}0)$ -Ebenen.

kann entsprechend Gleichung (2.120) aus der Fehlpassung von 3,09% ein mittlerer Versetzungsabstand von ca. 12 nm abgeschätzt werden³. In den HRTEM-Aufnahmen findet man in der Phasengrenze YSZ/ Y_2O_3 nur eine unregelmäßige Anordnung von Versetzungen mit einem gegenseitigen Abstand nicht kleiner als 10 nm, was mit dem theoretischen berechneten Versetzungsabstand korrespondiert. Wahrscheinlich kann ein Teil der elastischen Verspannung in der Phasengrenze aufgrund der kleinen Abmessungen der Kristallite von 60 bis 100 nm ohne Bildung von Versetzungen in der Phasengrenze relaxieren (Abschnitt 2.3.2 und Anhang C).

Gegenüber der dichtest gepackten Ebenen (111) YSZ bzw. (222) Y_2O_3 sind die anderen dichtest gepackten Kationenschichten $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$ und $(11\bar{1})$ YSZ bzw. $(\bar{2}22)$, $(22\bar{2})$ und $(2\bar{2}2)$ Y_2O_3 um $70,53^\circ$ geneigt. Diesen Winkel kann man in den HRTEM-Aufnahmen wiederfinden (Abbildung 4.17 und 4.18).

Das Substrat Aluminiumoxid kristallisiert in der trigonalen Korundstruktur. Im Al_2O_3 (Raumgruppe $R\bar{3}c$) bilden die Anionen eine dichtest gepackte hexagonale Kugelpackung. Die gewählte Substratorientierung (0001) Al_2O_3 liegt parallel zu dichtest gepackten Anionenschichten. Die Anordnung der Anionen ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Der kürzeste Abstand der Sauerstoffanionen in der (0001)-Ebene entspricht $2/3$ des Netzebenenabstands $(\bar{1}100)$ Al_2O_3 . Der Abstand der Sauerstoffanionen in den dicht gepackten Reihen entspricht dem Netzebenenabstand $(11\bar{2}0)$ Al_2O_3 :

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3: \\ \frac{2}{3} d_{(\bar{1}100)} &= \frac{1}{3} \sqrt{3} a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,7447 \text{ \AA} \\ d_{(11\bar{2}0)} &= \frac{1}{2} a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,3770 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Für die Orientierungsvarianten i a) und i b) beträgt die Fehlpassung $f_{\text{YSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3}$ der ersten Y_2O_3 -Schicht zum Al_2O_3 -Substrat bei Vorliegen einer 1:1-Kommen-surabilität zwischen den dichtest besetzten Gitterebenen $-26,8\%$. Bei Vorliegen

³Der Betrag $|1/2 [\bar{1}10]|$ des Burgers-Vektors ist gleich $d_{(\bar{1}10)}^{\text{YSZ}} = \frac{1}{2} \sqrt{2} a_{\text{YSZ}} = 3,6367 \text{ \AA}$

einer 4:3-Kommensurabilität zwischen den dichtest besetzten Gitterebenen errechnet man eine Fehlpassung von $-2,39\%$:

$$f_{Y_2O_3/Al_2O_3} = \frac{4 \cdot d_{(1120)}^{Al_2O_3} - 3 \cdot \frac{3}{2} d_{(224)}^{Y_2O_3}}{3 \cdot \frac{3}{2} d_{(224)}^{Y_2O_3}} \cdot 100\%$$

Aufgrund der auch bei einem größeren kommensurablen Verhältnis noch vorliegenden hohen Fehlpassung und den damit verbundenen großen Spannungsfeldern bildet sich zwischen Y_2O_3 und Al_2O_3 wahrscheinlich eine inkohärente Phasengrenze aus. Im Bereich der Al_2O_3/Y_2O_3 -Phasengrenze findet man in den HRTEM-Aufnahmen daher einen ca. 3 nm breiten diffus erscheinenden Übergangsbereich. Es können keine Bereiche entlang der Phasengrenze beobachtet werden, in denen die Gitterebenen beider Phasen in einem einfachen kommensurablen Verhältnis ineinander übergehen.

Oxidionenleitfähigkeit

Das in den Gleichspannungs- und Impedanzmessungen beobachtete Leitungs- und Frequenzverhalten der YSZ/ Y_2O_3 -Multischichtproben entspricht dem der CSZ/ Al_2O_3 -Multischichtproben. Das Ersatzschaltbild in Abbildung 4.13 gilt ebenfalls für die YSZ/ Y_2O_3 -Multischichtproben.

In den Nyquist-Auftragungen aus den impedanzspektroskopischen Messungen kann wie im Fall des CSZ/ Al_2O_3 -Systems nur ein einziger, nahezu idealer Halbkreis identifiziert werden (Abbildung 4.20). Die Kapazität der einzelnen Halbkreises ist innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs konstant und beträgt etwa 30 pF. Dieses Verhalten und die Größe der gemessenen Kapazität weist darauf hin, dass es sich wie bei den CSZ/ Al_2O_3 -Multischichtproben um die geometrische Kapazität des Probenhalter und der langen parallelen Zuleitungsdrähte handelt. Hinzu kommt noch die geometrische Kapazität des Al_2O_3 -Substrats und der überstehenden Elektroden, welche aber etwa zwei Größenordnungen kleiner sind. Der Polarisationswiderstand R_e der porösen Silberelektroden ist im Vergleich zum Widerstand des Multischichtsystems vernachlässigbar klein. Die gemessenen Gleichspannungsleitfähigkeiten unterscheiden sich nicht nennenswert von Wechsellspannungsleitfähigkeiten, die aus den einzelnen Halbkreisen ermittelt wurden.

Das Auftreten eines einzelnen idealen Halbkreises, welcher einem einzelnen RC-Glied entspricht, läßt sich wieder mit der Dünnschichtgeometrie des Multischichtsystems erklären. Die Kapazitäten der Kornvolumina C_{vol} , der Korngrenzen C_{gb} und Phasengrenzen C_{int} sind vernachlässigbar klein gegenüber der reinen geometrischen Kapazität C_s des viel dickeren Substrates (mit Probenhalter und Zuleitungen). Der Widerstand der gut leitenden Phasengrenzen R_{int} und der Volumenwiderstand der Körner inklusive Korngrenzwiderstand $R_{vol} + R_{gb}$ ist viel kleiner als der Widerstand R_s des Ionen- und Elektronenleitung blockierenden Substrats. Dies führt zu einem einzelnen RC-Glied mit der geometrischen Kapazität C_s des Substrates (mit Probenhalter und Zuleitungen) und einem Widerstand aus einer Parallelschaltung des Phasengrenzpads R_{int} und des Leitungspads durch das Volumen und die Korngrenzen $R_{vol} + R_{gb}$. Aufgrund des vernachlässigbaren Polarisationswiderstands der Elektroden kann kein zweiter Halbkreis im Bereich niedriger Meßfrequenzen identifiziert werden.

Auch das System YSZ/Y₂O₃ bestätigt das in Abschnitt 4.3 aufgestellte Modell zur Leitung in Multischichtsystemen. Die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} der YSZ-Schichten nimmt linear mit zunehmender Phasengrenzdicke $1/d$ zu. Aus dem linearen Zusammenhang kann man schließen, dass sich auch dieses System bis zu einer Schichtdicke von 24 nm wie eine Parallelschaltung von zwei unabhängigen Leitungspfaden verhält.

Die Ausdehnung δ des grenzflächennahen Bereichs, der für die erhöhte ionische Leitung verantwortlich ist, muss daher kleiner als die kleinste untersuchte Schichtdicke von 24 nm sein. Da man in den hochauflösenden TEM-Aufnahmen auch keinen strukturell gestörten (diffusen) Übergangsbereich zwischen den Gittern der YSZ- und der Y₂O₃-Schichten erkennen kann, ist es nicht möglich, die Abmessungen des Grenzflächenbereichs δ genauer abzuschätzen. Aus dem Grenzflächenleitwert $\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$ (Steigung in Abbildung 4.21) kann daher keine sinnvolle Grenzflächenleitfähigkeit σ_{int} bestimmt werden.

Der Achsenabschnitt in der Auftragung von σ_{tot} gegen $1/d$ ist bei 561 °C mit $1,86 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ etwa eine Größenordnung kleiner als der Literaturwert für die Volumenleitfähigkeit σ_{vol} von einkristallinem YSZ. In Tabelle 4.7 sind die Literaturwerte für YSZ zusammengestellt. Für YSZ mit 9,5 mol% Y₂O₃ findet man in diesem Temperaturbereich Werte um $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Die säulenartige Mikrostruktur der YSZ-Schichten ist wieder entsprechend der Überlegungen in Abschnitt 4.3.2 zu behandeln. Blockierende Korngrenzen senkrecht zu den YSZ/Y₂O₃-Phasengrenzen und senkrecht zur Stromrichtung verringern hier wahrscheinlich die Leitfähigkeit σ_{vol} des Volumenleitungspfades. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Guo et al. [33, 37, 43, 47] und de Souza et al. [53] an mikro- und nanokristallinen YSZ-Proben.

Die Korngrenzen in der YSZ-Schicht, senkrecht zu den YSZ/Y₂O₃-Phasengrenzen und parallel zur Stromrichtung, können einen weiteren schnellen Ionenleitungs-/Diffusionspfad darstellen. Entsprechend der gleichen Argumentation wie für das CSZ/Al₂O₃-System würde ein derartiger Leitungspfad entlang der Korngrenzen nicht die Bestimmung der Steigung in der Auftragung der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} gegen die Phasengrenzdicke $1/d$ beeinflussen.

Die gemessene Steigerung der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} als Funktion der Phasengrenzdicke $1/d$ übersteigt die gemessene Volumenleitfähigkeit nur um einen Faktor 1,4. Die Änderung der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} kann aber weiterhin der Phasengrenzleitfähigkeit σ_{int} in den YSZ/Y₂O₃-Phasengrenzen zugeschrieben werden.

Aktivierungsenergie

Auch für das YSZ/Y₂O₃-Multischichtsystem nimmt die mittlere Aktivierungsenergie $E_{\text{a,tot}}$ für den Oxidionentransport mit steigender Phasengrenzdicke ab (Abbildung 4.22 und Tabelle 4.6). In einem System mit 20 YSZ-Schichten ($n = 20$) ist die mittlere Aktivierungsenergie $E_{\text{a,tot}}$ mit 0,99 eV etwa 0,14 eV kleiner als für das Volumenmaterial YSZ. In Tabelle 4.7 sind Literaturdaten für die Aktivierungsenergie der Oxidionenleitung in YSZ zusammengestellt. Für YSZ mit 9,5 mol% Y₂O₃ findet man in dem untersuchten Temperaturbereich einen Wert von 1,14 eV.

Aus den Grenzflächenleitwerten $\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$, bestimmt aus Auftragungen von σ_{int} gegen $1/d$ für verschiedene Temperaturen, erhält man in Abbildung 4.23

mol% Y_2O_3	$\sigma_{\text{vol}}/(\text{S cm}^{-1})$	T/K	$E_{\text{a,vol}}/\text{eV}$	T/K	Referenz
10,3			1,18	500 - 630	[222]
10,3	$2,0 \cdot 10^{-3}$	840	1,06	837	[222]
10,3	$2,9 \cdot 10^{-3}$	860			[222]
9,9	$2,8 \cdot 10^{-3}$	873	1,15	623 - 973	[223]
9,9			0,94	973 - 1273	[223]
9,5			1,14	473 - 932	[224]
9,5			1,11	523 - 833	[225]
9,5	$3,7 \cdot 10^{-3}$	867	0,89	833 - 1473	[225]
8,7	$3,1 \cdot 10^{-3}$	873	1,09	623 - 973	[223]
8,7			0,97	973 - 1273	[223]

Tabelle 4.7: Gesammelte Literaturdaten zur Oxidionenleitfähigkeit σ_{vol} und zur Aktivierungsenergie $E_{\text{a,vol}}$ für den Oxidionentransport in der Volumenphase von YSZ. In allen zitierten Arbeiten wurde einkristallines YSZ verwendet.

über eine Arrhenius-Auftragung eine Aktivierungsenergie von etwa 0,85 eV. Diese Aktivierungsenergie enthält aber neben der Aktivierungsenergie $E_{\text{a,int}}$ für den Grenzflächentransport auch noch einen Anteil der Aktivierungsenergie $E_{\text{a,vol}}$ für den Volumentransport. Für das System YSZ/ Y_2O_3 kann nicht angenommen werden, dass die Grenzflächenleitfähigkeit σ_{int} viel größer als die Volumenleitfähigkeit σ_{vol} ist. Der bestimmte Wert ist etwa 0,18 eV kleiner als die Aktivierungsenergie $E_{\text{a,vol}}$ für das Volumenmaterial YSZ.

4.6 Das System YSZ/ Lu_2O_3

4.6.1 Experimenteller Aufbau, Versuchsführung und Probencharakterisierung

Probenpräparation mittels gepulster Laserdeposition (PLD)

Zur Präparation der Multischichtproben wurden die gleichen einkristallinen Al_2O_3 -Substrate mit der Orientierung (0001) benutzt wie in den Experimenten am System YSZ/ Y_2O_3 . Weitere Oberflächenbehandlungsschritte wurden nicht durchgeführt.

Alle YSZ/ Lu_2O_3 -Multischichten wurden mittels gepulster Laserdeposition präpariert (Details siehe Kapitel 3). Die Lu_2O_3 -Targets sind aus 99,995% reinem Lu_2O_3 -Pulver der Firma Chempur/Karlsruhe durch Kaltpressen und Sintern bei 1500 °C für 48 h hergestellt worden. Für die Herstellung der YSZ-Schichten wurden wie bei der Präparation der YSZ/ Y_2O_3 -Multischichten die von der Firma HTM-Reetz/Berlin erworbenen Targets aus ZrO_2 mit einer 9,5 mol% Y_2O_3 -Dotierung verwendet.

Die Lu_2O_3 -Targets wurden wie die YSZ-Targets vor der Verwendung mittels XRD untersucht. Die ermittelten Gitterkonstanten und die Literaturwerte für Y_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2 und Lu_2O_3 sind in Tabelle 4.8 zusammengestellt. Die Materialien sind phasenrein und zeigen innerhalb der Messgenauigkeit die aus der Literatur bekannten Gitterparameter:

	XRD-Messung	Literaturwert
Lu ₂ O ₃ (Ia $\bar{3}$)	$a = 10,393 \text{ \AA}$	$a = 10,391 \text{ \AA}$ [226, 227]
YSZ (Fm $\bar{3}m$) (mit 9,5 mol% Y ₂ O ₃)	$a = 5,145 \text{ \AA}$	$a = 5,143 \text{ \AA}$ [194, 205, 206]

Tabelle 4.8: Gitterkonstante des Lu₂O₃ in dem verwendeten Targetmaterial aus XRD-Messungen und aus Literaturdaten

Die Lu₂O₃- und YSZ-Schichten sind bei einer Substrattemperatur von 800 °C (1123 K) mit Sauerstoff als Hintergrundgas präpariert worden. Der Kammerdruck betrug 0,06 mbar (6 Pa). Zur Ablation wurde wieder ein Excimerlaser bei einer Wellenlänge λ von 248 nm benutzt. Die Repetitionsrate wurde auf 5 Hz und die mittleren Pulsenergie auf 250 mJ eingestellt (Pulslänge ca. 25 ns). Dies entsprach einer Fluenz von etwa 25 J cm^{-1} auf der Targetoberfläche (ca. 3 mm^2 Fokusfläche).

Vor der ersten YSZ-Lage des Multischichtsystems ist eine Zwischenschicht aus Lu₂O₃ mit etwa der halben Schichtdicke wie die übrigen Lagen auf die Al₂O₃-Substrate aufgedampft worden. Die oberste Schicht in den Multischichtsystemen besteht immer aus Lu₂O₃:

$$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Substrat/Lu}_2\text{O}_3/(\text{YSZ/Lu}_2\text{O}_3) \times n$$

Damit ist wie im YSZ/Y₂O₃-System eine symmetrische Anordnung um die YSZ-Lagen sichergestellt. In dem System kommen daher nur YSZ/Lu₂O₃-Phasengrenzen als Ionenleiter/Isolator-Grenzflächen vor.

Die Substrate mit den Multischichten wurden in die für die elektrischen Messungen vorgesehene Probengröße zersägt ($10 \times 2 \times 0,5 \text{ mm}^3$) und an Luft für mindestens 12 h bei 800 °C ausgelagert. Durch das Auslagern wird sichergestellt, dass die Proben kein herstellungsbedingtes Sauerstoffdefizit mehr aufweisen, welches sich durch eine Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit störend bei den anschließenden Messungen der ionischen Leitfähigkeit bemerkbar machen würde.

Charakterisierung der Mikrostruktur mittels SEM, TEM/HRTEM, SAED und XRD

Zur schnellen Bestimmung der Kristallinität und der Orientierung/Textur der Multischichten sind die Proben nach der Präparation mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, Siemens D 500 mit Bragg-Brentano-Geometrie, Graphitmonochromator und Cu-K α -Strahlung) untersucht worden. Für alle Messungen ist eine Schrittweite von $0,03^\circ$ und eine Messzeit von 2 s gewählt worden. Die Proben werden während der Messung in der Schichtebene rotiert. Innerhalb der gewählten Messzeit findet eine volle Rotation der Probe statt.

Die Einzelschichtdicken der YSZ- und Lu₂O₃-Lagen in alle Proben sind nach den Leitfähigkeitsmessungen mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (SEM, LEO Gemini 982) bestimmt worden. Ein Teil der Proben wurde weiter mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Philips CM20T and JEOL 4010) untersucht.

Für die SEM-Untersuchungen sind Querschnitte präpariert worden. Die Endpolitur wurde mit kolloidalem SiO_2 ($0,01\ \mu\text{m}$) durchgeführt. Alle abgebildeten SEM-Aufnahmen sind im Rückstreumodus (BSE) bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV gemacht worden.

Für die TEM-Untersuchungen ist ein Teil der SEM-Querschnittsproben zunächst durch mechanisches Schleifen und dann mittels Ionenstrahlätzen bis zur Elektronentransparenz gedünnt worden ("Dimple-grinding", Ar^+ -Ionenstrahl-dünnen bei 5 kV und 1 mA). Alle abgebildeten TEM-Aufnahmen sind bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV gemacht worden (Hellfeld, Dunkelfeld und SAED).

Elektrische Charakterisierung und Oxidionenleitfähigkeit

Die Messungen der ionischen Leitfähigkeiten sind mit dem selben Aufbau durchgeführt worden wie die Experimente mit den CSZ/ Al_2O_3 - und YSZ/ Y_2O_3 -Systemen. Auf zwei gegenüberliegenden Flächen ($10 \times 0,5\ \text{mm}^2$ Längsseite) der Multischichtproben wurden Elektroden aus feinmaschigen Silbernetzen mit Leitsilberpaste aufgebracht (siehe auch Abbildung 4.5). Der Elektrodenabstand bei allen Proben betrug wieder 2 mm. Die porösen Elektroden aus Silber erlauben auch für das YSZ/ Lu_2O_3 -System den freien Austausch von Sauerstoff. Die Elektroden können so als quasi-reversibel für Oxidionen angesehen werden und haben nur einen sehr kleinen Polarisationswiderstand.

An den Proben sind in einem Hochtemperaturofen an Luft Wechselspannungsmessungen (AC/Impedanz) durchgeführt worden. Für die Wechselspannungsmessungen stand eine Impedanzbrücke mit einem Frequenzbereich zwischen 0,1 Hz – 5 MHz zur Verfügung (EG&G Instruments, Princeton Applied Research, Model 1025). Die Temperaturmessung geschah mit einem direkt an der Probe platzierten Typ-S Thermoelement (Pt-Pt10Rh).

4.6.2 Ergebnisse

Charakterisierung der Mikrostruktur mittels SEM, TEM/HRTEM, SAED und XRD

Die YSZ- und die Lu_2O_3 -Schichten sind bereits direkt nach der PLD-Präparation in allen Multischichtproben vollständig kristallin. In den XRD-Untersuchungen findet man Reflexe von beiden Schichtmaterialien (Abbildung 4.27). Die intensivsten Reflexe sind (111) YSZ und (222) Lu_2O_3 . Abhängig von der Einzelschichtdicke findet man allerdings auch Reflexe von (022) YSZ und (044) Lu_2O_3 , (002) YSZ und (004) Lu_2O_3 , (113) YSZ und (226) Lu_2O_3 sowie (112) Lu_2O_3 . Dies weist auf eine starke Texturierung der Schichten und auf mögliche Orientierungsbeziehungen zwischen den Schichten hin:

- i) (111) YSZ \parallel (111) Lu_2O_3
- ii) (011) YSZ \parallel (011) Lu_2O_3
- iii) (113) YSZ \parallel (113) Lu_2O_3
- iv) (001) YSZ \parallel (001) Lu_2O_3

Die Gitterkonstanten der YSZ- und der Lu_2O_3 -Schichten sind in den unbehandelten Schichten durchschnittlich um +1,0% gegenüber den Literaturwerten

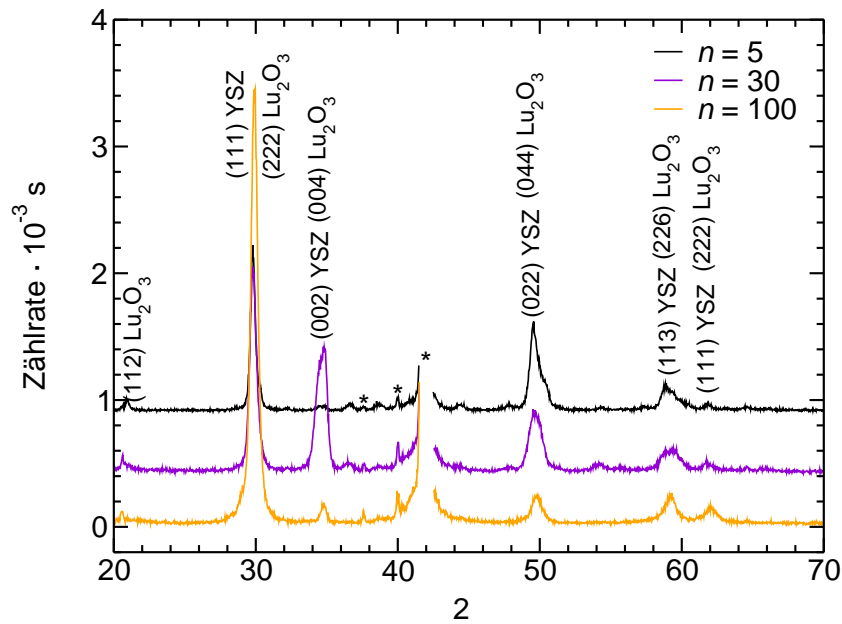


Abbildung 4.27: XRD (Bragg-Brentano, Cu-K α) von YSZ/Lu₂O₃-Multischichten mit 5, 30 und 100 YSZ-Schichten ($n = 5, 30$ und 100) nach 12 h Auslagern bei 800 °C (Tabelle 4.9). Die für YSZ und Lu₂O₃ indizierte Reflexe sind im Diffraktogramm angegeben, mit "*" sind die Reflexe des Al₂O₃-Substrates markiert.

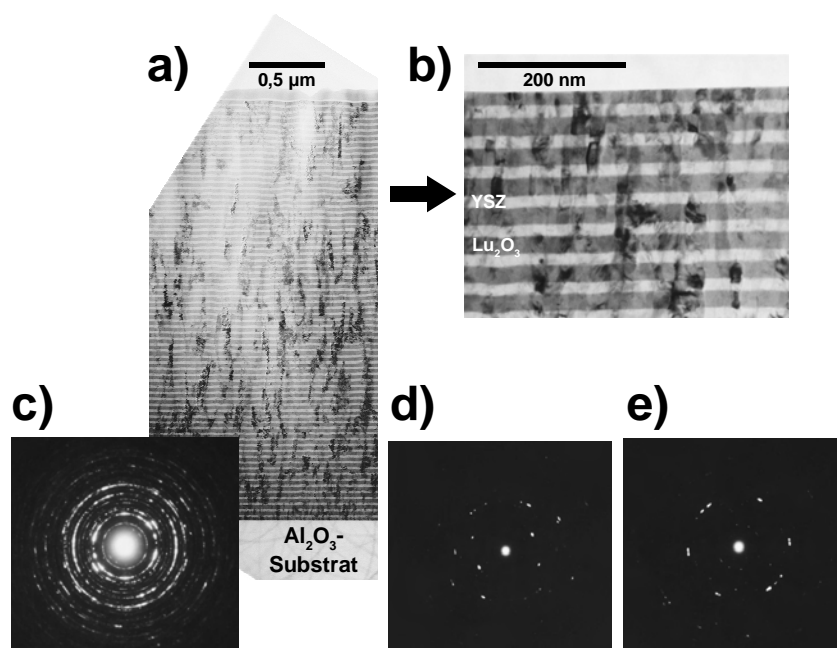


Abbildung 4.28: a) und b) TEM-Aufnahmen (Hellfeld) einer YSZ/Lu₂O₃-Multischicht mit 70 YSZ-Schichten ($n = 70$) nach einer Auslagerung von 48 h bei 800 °C. SAED der Schicht nahe dem Substrat mit einer c) 1 µm und d) mit einer 0,2 µm großen Feinbereichsblende. e) SAED in der Mitte der Schicht mit einer 0,2 µm Feinbereichsblende.

für Volumenproben gedehnt. Weiteres Auslagern an Luft (800 °C, 12 bis 48 h) verschmälert die Reflexbreiten, vergrößert die absoluten Reflexintensitäten und verkleinert die gemessenen Gitterparameter (Tabelle 4.9). Die Reflexe (111) YSZ und (222) Y₂O₃, (220) YSZ und (440) Y₂O₃ bzw. (311) YSZ und (622) Y₂O₃ bleiben auch nach dem Auslagern am intensivsten. Die Gitterkonstanten sind in den ausgelagerten Schichten durchschnittlich nur noch um $\pm 0,3\%$ gedehnt oder gestaucht.

TEM-Untersuchungen zeigen eine säulenartige Mikrostruktur der YSZ- und Lu₂O₃-Schichten. In der Hellfeldaufnahme a) in Abbildung 4.28 erkennt man einzelne einkristalline YSZ- und Lu₂O₃-Säulen, die in ihrer Höhe jeweils eine ganze Einzelschicht einnehmen und über Phasengrenzen aneinander anschließen. Die Säulenstruktur zieht sich unabhängig von den YSZ/Lu₂O₃-Phasengrenzen durch das gesamte Schichtsystem. In der untersuchten Probe, einer YSZ/Lu₂O₃-Multischicht mit 70 YSZ-Schichten ($n = 70$) beträgt der mittlere Durchmesser der Säulen etwa 20 bis 50 nm. In Abbildung 4.28 c) bis e) sind SAED-Untersuchungen der Multischicht mit unterschiedlich großen Feinbereichsblenden dargestellt. Nur in den Elektronenbeugungen d) und e) mit einer 0,2 µm Feinbereichsblende, d.h. innerhalb kleiner Bereiche der Multischicht, lassen sich strenge Orientierungsbeziehungen zwischen den Einzelschichten bzw. zwischen nebeneinander liegenden Kristalliten erkennen. Wenn eine 1 µm große

n	d/nm	$\alpha_{\text{YSZ}}/\text{\AA}$	Abw. Lit. %	$a_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/\text{\AA}$	Abw. Lit. %	$E_{\text{a,tot}}/\text{eV}$	Bemerkung
5	250	5,157 5,127	+0,3% -0,3%	10,487 10,398	+0,9% +0,1%	1,18[#]	nach PLD ausgelagert
30	27	5,197 5,152	+1,1% +0,2%	10,481 10,435	+0,9% +0,4%	1,20[#]	nach PLD ausgelagert
70	17	-	-	-	-	-	nach PLD
		-	-	-	-	-	ausgelagert*
100	6	5,227 5,184	+1,6% +0,8%	10,463 10,371	+0,7% -0,2%	-	nach PLD ausgelagert

Tabelle 4.9: Übersicht über alle hergestellten (0001) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Lu}_2\text{O}_3/(\text{YSZ}/\text{Lu}_2\text{O}_3) \times n$ Multischichtsysteme. Die Schichtdicken d sind aus den SEM-Querschnitten bestimmt, die Gitterkonstanten α_{YSZ} und $a_{\text{Lu}_2\text{O}_3}$ aus den XRD-Messungen. Die Abweichungen der gemessenen Gitterkonstanten α_{YSZ} und $a_{\text{Lu}_2\text{O}_3}$ in Prozent beziehen sich auf die Literaturwerte entsprechend Tabelle 4.8. Der Messfehler für die Gitterparameter fällt aufgrund der starken Überlagerung der YSZ- und Lu_2O_3 -Reflexe mit $\pm 0,01$ Å verhältnismäßig groß aus. Für die elektrischen Messungen wurden die ausgelagerten Multischichtproben verwendet.

* TEM/HRTEM-Untersuchung nach den elektrischen Messungen

[#] entspricht etwa der Volumenaktivierungsenergie von YSZ mit 9,5 mol% Y_2O_3

- Wert nicht bestimmt

Blende verwendet wird, findet man in dem Beugungsbild c) eine Mittelung aus verschiedenen Orientierungen.

Die HRTEM-Untersuchungen in den Abbildungen 4.29, 4.31 und 4.30 bestätigen die durchgehende Säulenstruktur der YSZ- und Lu_2O_3 -Schichten und den abgeschätzten mittleren Durchmesser der Säulen. Durch Fourier-Transformationen von ausgewählten Bereichen in den Abbildungen 4.29, 4.31 und 4.30 erhält man Darstellungen der reziproken Gitter. Die genaue Orientierung der einzelnen Kristallite in den YSZ- und Lu_2O_3 -Säulen kann durch Indizierung der reziproken Gitter bestimmt werden.

In Abbildung 4.29 a) und b) findet man die folgenden beiden azimuthalen Orientierungsvarianten zwischen den Schichten und zum Substrat die bereits aus den XRD-Untersuchungen bekannte Orientierung i), $(111) \text{YSZ} \parallel (111) \text{Lu}_2\text{O}_3$:

$$\begin{aligned} \text{i a) } & (111) \text{YSZ} \parallel (111) \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3 \\ & [\bar{1}10] \text{YSZ} \parallel [\bar{1}10] \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}10] \text{Al}_2\text{O}_3 \parallel \vec{B} \\ \text{i b) } & (111) \text{YSZ} \parallel (111) \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3 \\ & [\bar{1}10] \text{YSZ} \parallel [\bar{1}\bar{1}0] \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}10] \text{Al}_2\text{O}_3 \parallel \vec{B} \end{aligned}$$

Mit \vec{B} wird die Strahlrichtung bezeichnet (senkrecht zur Zeichenebene, in Blickrichtung). In Abbildung 4.29 sind die $(111) \text{YSZ}$ -Ebenen und die $(111) \text{Lu}_2\text{O}_3$ -Ebenen weniger als um 1° gegeneinander verkippt. Die $(111) \text{Lu}_2\text{O}_3$ -Ebenen und die $(0001) \text{Al}_2\text{O}_3$ -Ebene weichen aber etwa 6° voneinander ab. Die beiden Varianten i a) und i b) gehen durch Spiegelung bzw. Rotation um die $[111]$ -Richtung um 60° ineinander über.

Für die Orientierung ii), $(011) \text{YSZ} \parallel (011) \text{Lu}_2\text{O}_3$, liegt in Abbildung 4.30 a) folgende azimuthale Orientierungsvariante der Schichten untereinander und zum Substrat vor:

$$\begin{aligned} \text{ii) } & (011) \text{YSZ} \parallel (011) \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3 \\ & [01\bar{1}] \text{YSZ} \parallel [01\bar{1}] \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}10] \text{Al}_2\text{O}_3 \parallel \vec{B} \end{aligned}$$

Die $(011) \text{YSZ}$ - und die $(011) \text{Lu}_2\text{O}_3$ -Ebene sind in Abbildung 4.30 a) um 5° gegeneinander verkippt. Die genaue Messung der Verkipfung der $(011) \text{Lu}_2\text{O}_3$ -Ebene gegenüber der $(0001) \text{Al}_2\text{O}_3$ -Ebene ist in dem vorhandenen Bildmaterial nicht möglich.

Für die Orientierung iv), $(001) \text{YSZ} \parallel (001) \text{Lu}_2\text{O}_3$, liegt in Abbildung 4.30 b) folgende azimuthale Orientierungsvariante der Schichten untereinander und zum Substrat vor:

$$\begin{aligned} \text{iv) } & (001) \text{YSZ} \parallel (001) \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3 \\ & [\bar{1}10] \text{YSZ} \parallel [\bar{2}30] \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}10] \text{Al}_2\text{O}_3 \parallel \vec{B} \end{aligned}$$

Die $(001) \text{YSZ}$ - und die $(001) \text{Lu}_2\text{O}_3$ -Ebene sind in Abbildung 4.30 b) weniger als um 1° gegeneinander verkippt. Die $(001) \text{Lu}_2\text{O}_3$ -Ebene und die $(0001) \text{Al}_2\text{O}_3$ -Ebene weichen etwa 3° voneinander ab. Die Indizierung zur Bestimmung der azimuthalen Orientierung für den in Abbildung 4.30 b) vorliegenden YSZ-Kristalliten ist unsicher, da nur wenige Netzebenen Signale liefern.

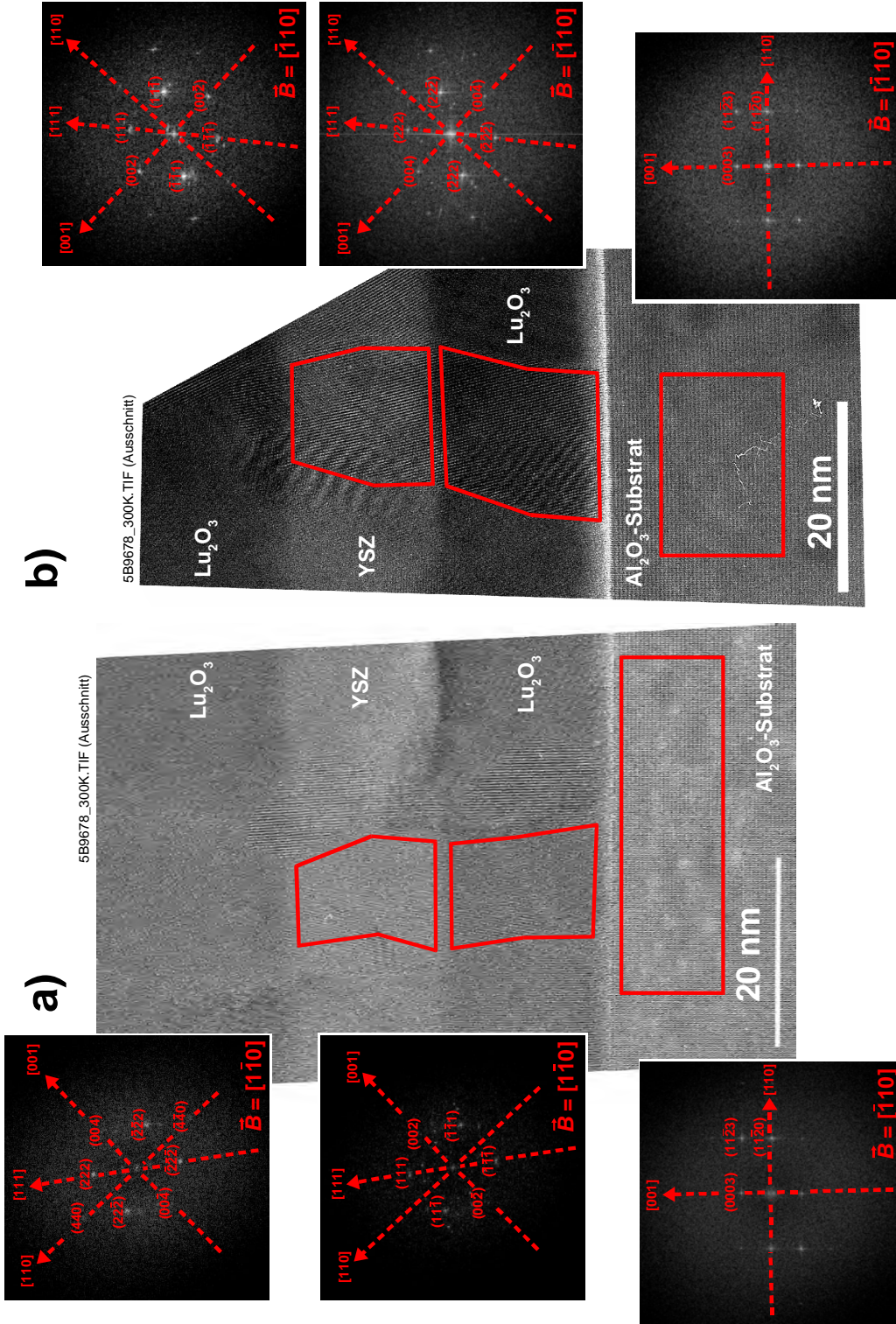


Abbildung 4.29: HRTEM-Aufnahmen eines YSZ/ Lu_2O_3 -Multischichtsystems mit 70 YSZ-Schichten ($n = 70$) nach einer Auslagerung bei 800°C für 48 h. An vier ausgewählten Bereichen mit der Orientierung (111) YSZ $\parallel (111)$ Lu_2O_3 und zwei Bereichen aus dem Al_2O_3 -Substrat sind Fourier-Transformationen durchgeführt und indiziert worden. In den Darstellungen der reziproken Gitter ist rechts unten der in Strahlrichtung \vec{B} befindliche Gittervektor angegeben.

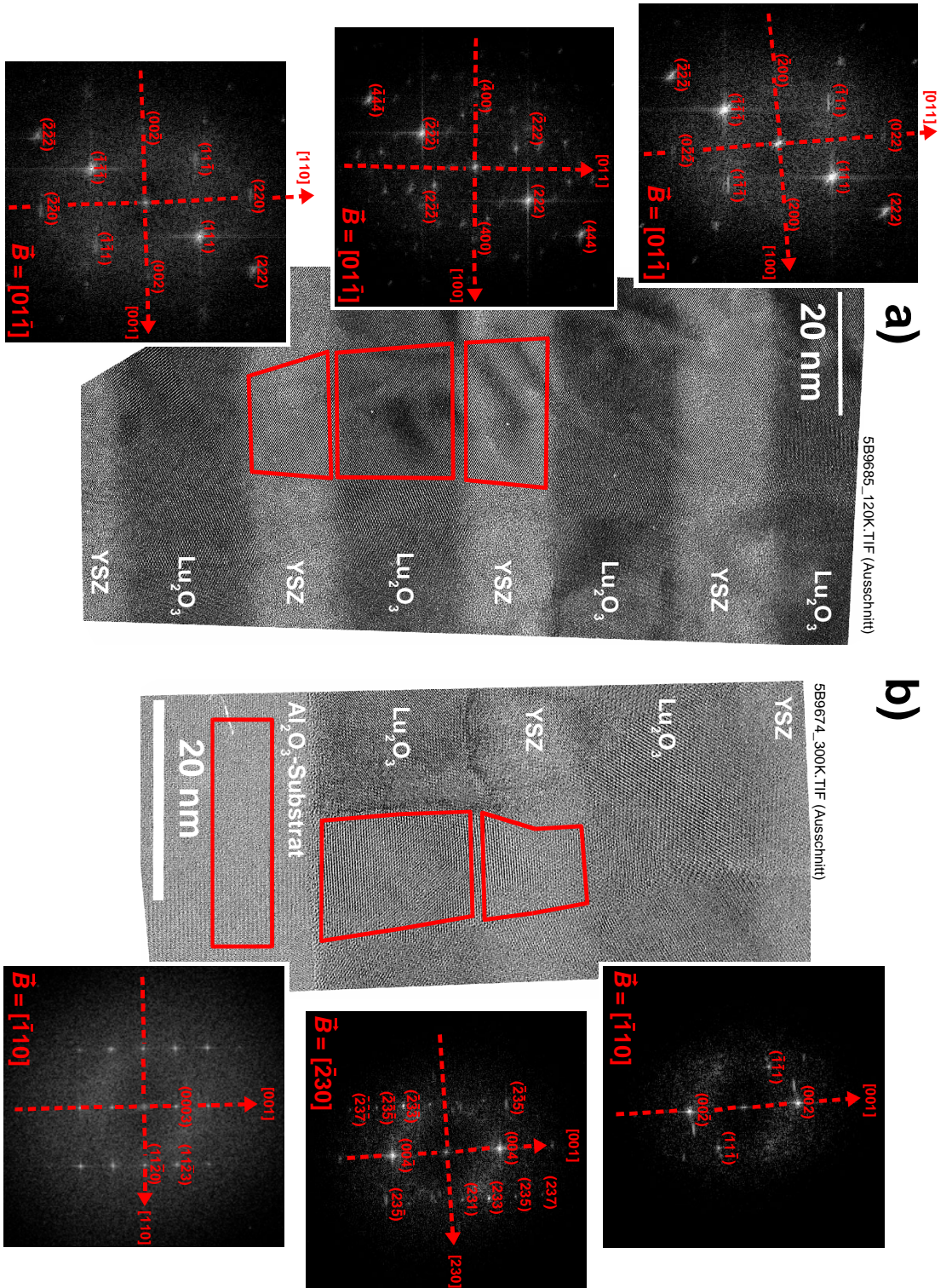


Abbildung 4.30: HRTEM-Aufnahme eines YSZ/Lu₂O₃-Mischsystem mit 70 YSZ-Schichten ($n = 70$) nach einer Auslagerung bei 800 °C für 48 h. An vier ausgewählten Bereichen a) und b) mit den Orientierungen (011) YSZ \parallel (011) Lu₂O₃ (links) und (001) YSZ \parallel (001) Lu₂O₃ (rechts) sowie jeweils einem Bereich aus dem Al₂O₃-Substrat sind Fourier-Transformationen durchgeführt und indiziert worden. In den Darstellungen der reziproken Gitter ist rechts unten der in Strahlrichtung \vec{B} befindliche Gittervektor angegeben.

In den HRTEM-Aufnahmen fällt mit (112) YSZ \parallel (112) Lu_2O_3 eine weitere Orientierung auf, die das Auftreten eines (112) Lu_2O_3 -Reflexes in den XRD-Untersuchungen erklärt. Für diese Orientierung v) findet man in Abbildung 4.31 die folgende azimutale Orientierungsvariante der Schichten untereinander und zum Substrat:

$$\begin{aligned} \text{v) } (112) \text{ YSZ } \parallel (112) \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ [1\bar{1}0] \text{ YSZ } \parallel [\bar{1}\bar{1}0] \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}\bar{1}0] \text{ Al}_2\text{O}_3 \parallel \vec{B} \end{aligned}$$

Die (112) YSZ- und die (112) Lu_2O_3 -Ebene sind in Abbildung 4.31 weniger als um 1° gegeneinander verkippt. Die (112) Lu_2O_3 -Ebene und die (0001) Al_2O_3 -Ebene weichen etwa 4° voneinander ab.

Für alle hier analysierten HRTEM-Aufnahmen gilt, dass in einer Säule gleich orientierte YSZ- und Lu_2O_3 -Kristallite unmittelbar übereinander liegen. Die ganze Multischicht ist ein Gefüge aus Kristallitsäulen mit den hier aufgeführten unterschiedlichen Orientierungen. Parallel zu den YSZ/ Lu_2O_3 -Phasengrenzen sind keine Korngrenzen innerhalb der einzelnen Kristallite zu erkennen.

Die Verkipfung zwischen den YSZ- und Lu_2O_3 -Kristalliten innerhalb einer Säule beträgt bei allen Orientierungen außer (110) YSZ \parallel (110) Lu_2O_3 maximal 1° . Die Phasengrenzen innerhalb einer Säule heben sich in allen Darstellung nur sehr wenig ab. Die abgebildeten Gitterebenen aus der YSZ-Phase gehen direkt in die Lu_2O_3 -Phase über. Der Korngrenzkontrast zu den anders orientierten Nachbarsäulen ist stärker.

Im Gegensatz zu der in dem vorangehenden Abschnitt 4.5 untersuchten Multischichtsystem $(0001) \text{ Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/(\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3) \times n$ auftretenden Phasengrenze $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ gibt es in den Phasengrenzen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Lu}_2\text{O}_3$ keinen ungeordneten Übergangsbereich. Für Orientierung i), $(0001) \text{ Al}_2\text{O}_3 \parallel (111) \text{ Lu}_2\text{O}_3$, findet man in den HRTEM-Aufnahmen in Abbildung 4.29, dass die $(11\bar{2}0)$ Al_2O_3 -Ebenen in die $(22\bar{2})$ Lu_2O_3 -Ebenen in einem Winkel von 7° übergehen. Auf durchschnittlich vier $(11\bar{2}0)$ Al_2O_3 -Gitterebenen kommen drei $(22\bar{2})$ Lu_2O_3 -Gitterebenen, d.h. eine Versetzung. Der beobachtete Winkel von 13° entspricht ziemlich genau dem zwischen der $[111]$ Lu_2O_3 -Richtung und der $(22\bar{2})$ Lu_2O_3 -Ebene eingeschlossene Winkel von $19,47^\circ$ vermindert um die Verkipfung etwa 6° zwischen der (0001) Al_2O_3 - und der (111) Lu_2O_3 -Ebene.

Für Orientierung ii) und iii) ist keine detaillierte Analyse der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Phasengrenze möglich, da keine Detailaufnahmen existieren. Für die Orientierung iv) reicht die Bildqualität im Phasengrenzbereich nicht aus.

Oxidionenleitfähigkeit

Die ionische Leitfähigkeit der Multischichtproben mit 5 und 30 YSZ-Einzelschichten ($n = 5$ und 30) ist in ersten Messungen im Temperaturbereich zwischen 450°C (723 K) bis 770°C (1043 K) mittels Wechselfeldmessungen (Impedanz, AC) bestimmt worden.

In den Nyquist-Auftragungen der Impedanzdaten aller Multischichtproben ist immer nur ein großer Halbkreis auszumachen (Abbildung 4.32, Multischicht mit 5 YSZ- und 5 Lu_2O_3 -Schichten). Die Mittelpunkte der Halbkreise liegen etwas unterhalb der Z' -Achse. Für niedrige Frequenzen schließt sich ein unvollständiger deutlich kleinerer zweiter Halbkreis an. Aus den Scheitelfrequenzen

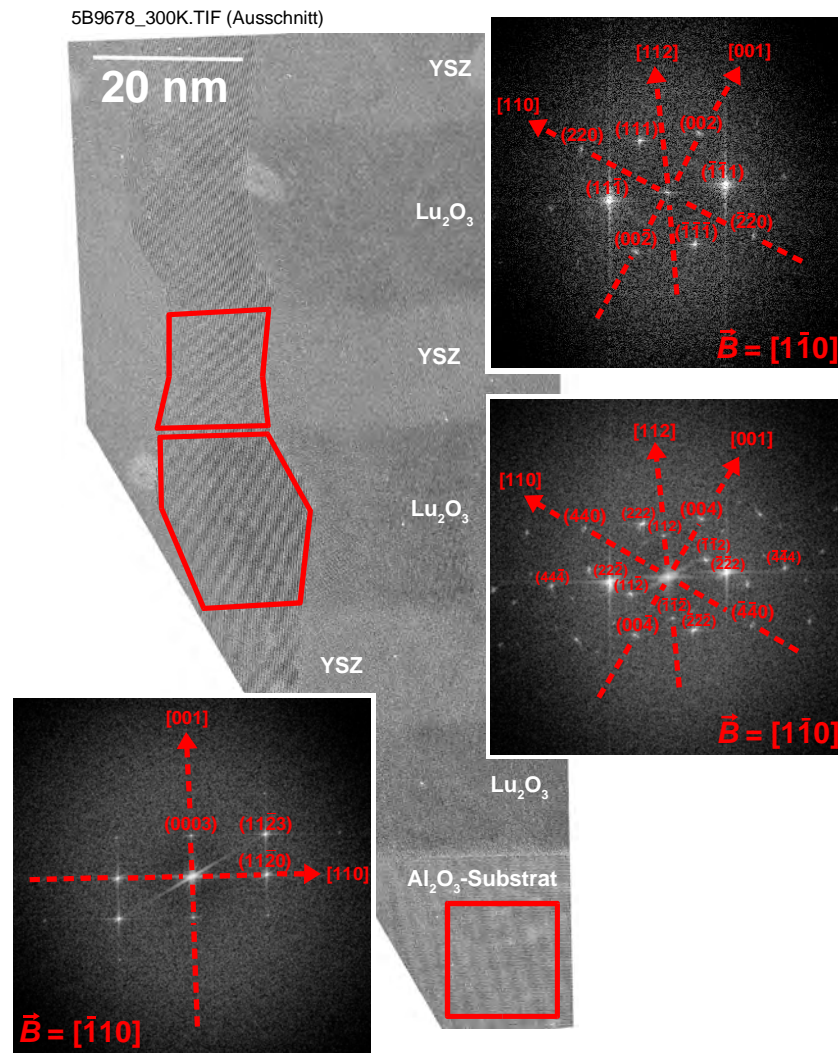


Abbildung 4.31: HRTEM-Aufnahmen eines YSZ/Lu₂O₃-Multischichtsystem mit 70 YSZ-Schichten ($n = 70$) nach einer Auslagerung bei 800 °C für 48 h. An zwei ausgewählten Bereichen mit der Orientierung (112) YSZ \parallel (112) Lu₂O₃ und einem Bereich aus dem Al₂O₃-Substrat sind Fourier-Transformationen durchgeführt und indiziert worden. In den Darstellungen der reziproken Gitter ist rechts unten der in Strahlrichtung \vec{B} befindliche Gittervektor angegeben.

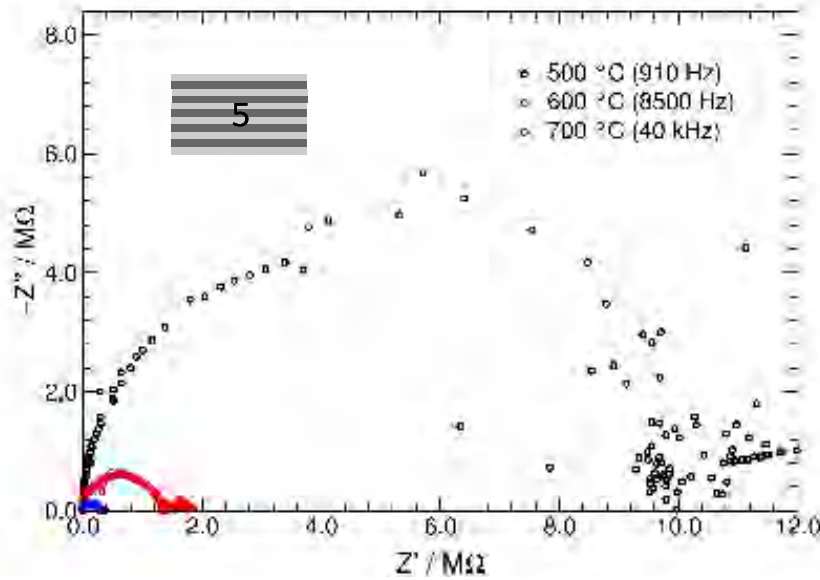


Abbildung 4.32: Impedanzspektren (Nyquist-Auftragung) bei drei verschiedenen Temperaturen für ein Multischichtsystem aus 5 YSZ und 6 Lu_2O_3 -Schichten ($n = 5$). Die Scheitelfrequenzen ν_0 der Halbkreise sind in Klammern angegeben.

$\nu_0 = \omega_0/2\pi$ und dem Widerstandswert R des Durchmessers kann für den größeren Halbkreis eine temperaturunabhängige Kapazität $C = 1/\omega_0 R$ von ca. 15 pF errechnet werden. Für den angedeuteten kleineren Halbkreis lässt sich eine Kapazität von 50 bis 150 nF abgeschätzt. Der gesuchte Widerstand des Multischichtsystems kann mit dem Durchmesser des größeren Halbkreis identifiziert werden.

Für eine feste Temperatur von 560 °C (833 K) zeigt die Multischichtprobe mit 5 YSZ-Schichten ($n = 5$) eine Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} von $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ und die Multischichtprobe mit 30 YSZ-Schichten ($n = 30$) eine Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} von $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Die gemessenen Gesamtleitfähigkeiten sind etwa eine Größenordnung kleiner als die Volumenleitfähigkeit von einkristallinen YSZ (ZrO_2 mit 9,5 mol% Y_2O_3), die in der Literatur für diese Temperatur angegeben wird [222, 225, 228].

Aufgrund der mit zwei untersuchten Multischichtproben zu geringen Anzahl von Messpunkten kann noch keine sinnvolle Aussage über eine zu erwartende lineare Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} von der Phasengrenzdicke $1/d$ für dieses Multischichtsystem gemacht werden.

Aktivierungsenergie des ionischen Transports parallel zu den YSZ/ Lu_2O_3 -Grenzflächen

Aus einer Arrhenius-Auftragung der Gesamtleitfähigkeiten σ_{tot} für die Multischichtsysteme mit 5 und 30 YSZ-Einzelschichten ($n = 5$ und 30) in Abbildung 4.33 sind die mittleren Aktivierungsenergien $E_{\text{a,tot}}$ bestimmt worden. Die

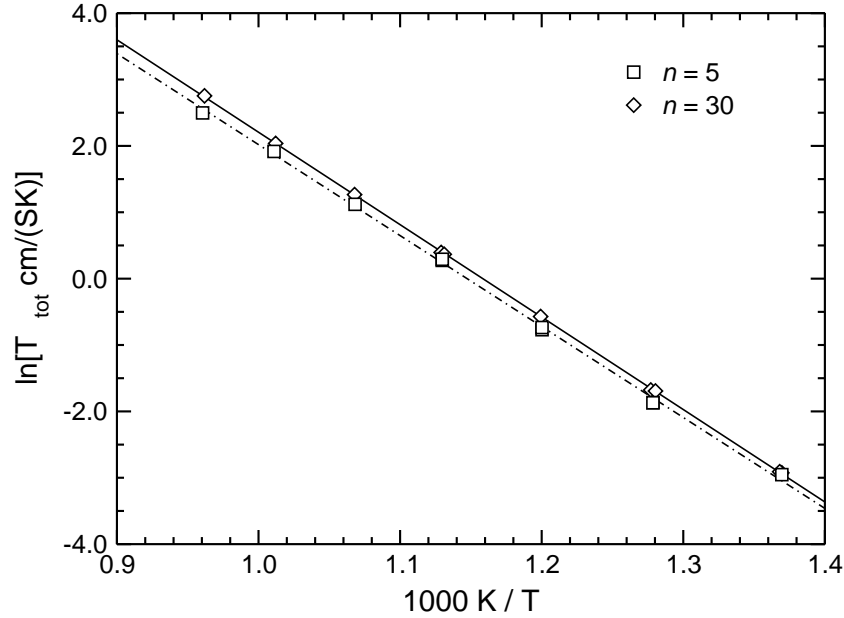


Abbildung 4.33: Arrhenius-Auftragung der Gesamtleitfähigkeiten σ_{tot} für zwei YSZ/Lu₂O₃-Multischichtsysteme mit 5 und 30 YSZ-Einzelschichten ($n = 5$ und 30). Die Leitfähigkeiten der Proben wurde mittels Impedanzspektroskopie bestimmt.

Multischichtprobe mit 5 YSZ-Schichten ($n = 5$) zeigt eine Aktivierungsenergie $E_{a,\text{tot}}$ von 114 kJ mol^{-1} (1,18 eV) und die Multischichtprobe mit 30 YSZ-Schichten ($n = 30$) eine Aktivierungsenergie $E_{a,\text{tot}}$ von 116 kJ mol^{-1} (1,20 eV) (Tabelle 4.9). Für die beiden untersuchten Multischichtsysteme ändert sich die gemessene mittlere Aktivierungsenergie nur vernachlässigbar mit abnehmender Dicke d der YSZ/Lu₂O₃-Grenzflächen bzw. mit zunehmender Phasengrenzsdichte. In Anbetracht der geringen Datenmenge ist dies zunächst als vorläufiges Ergebnis zu werten.

4.6.3 Diskussion

Mikroskopische Struktur der YSZ/Lu₂O₃-Multischichten

Bei der Präparation von Multischichtsystemen mittels gepulster Laserdeposition scheiden sich YSZ und Lu₂O₃ wie YSZ und Y₂O₃ bei einer Substrattemperatur von 800 °C und einem Hintergrundgasdruck von 0,06 mbar O₂ sofort kristallin und orientiert ab. Aus den XRD-, HRTEM- und SAED-Untersuchungen zeigt sich aber, dass im Gegensatz zu YSZ/Y₂O₃-Multischichtsystemen auf einem (0001)-orientierten Al₂O₃-Substrat die erste Seltenerdsequioxidschicht nicht nur mit (111)-Orientierung aufwächst, sondern auch mit einer Reihe anderer Orientierungen wie (011), (113), (001) und (112). In der Literatur sind keine Studien über Lu₂O₃-Dünnschichten auf (0001) Al₂O₃ verfügbar.

Weiteres Auslagern bei 800 °C für 12 bis 48 h führt lediglich zu einer Reflexverschmälerung und -intensivierung. Die Reflexe der bevorzugten Orientierung

gen werden stärker. Daraus kann man schließen, dass die einzelnen einkristallinen Bereiche weiter wachsen. Kristallite bevorzugter Orientierungen wachsen auf Kosten von Kristalliten weniger bevorzugter Orientierungen.

Entsprechend der Symmetrien der aneinandergrenzenden YSZ-, Lu_2O_3 - und Al_2O_3 -Ebenen müssen die in den strukturellen Untersuchungen gefundenen azimutalen Orientierungsvarianten um die von den Drehsymmetrien geforderten Varianten ergänzt werden:

i) Für die in den XRD-Untersuchungen gefundene Orientierung i), $(111) \text{YSZ} \parallel (111) \text{Lu}_2\text{O}_3$, findet man in den HRTEM-Aufnahmen beide azimutal verdrehten Orientierungsvarianten, die entsprechend der dreizähligen Symmetrie der $(111) \text{Lu}_2\text{O}_3$ -Ebene und der sechszähligen Symmetrie der $(0001) \text{Al}_2\text{O}_3$ -Ebene existieren müssen. Die beiden Varianten gehen durch Rotation um 180° oder durch Spiegelung ineinander über (siehe auch Abbildung 4.24):

$$\begin{aligned} \text{i a) } & (111) \text{YSZ} \parallel (111) \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3 \\ & [\bar{1}10] \text{YSZ} \parallel [\bar{1}10] \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}10] \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{i b) } & (111) \text{YSZ} \parallel (111) \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3 \\ & [1\bar{1}0] \text{YSZ} \parallel [1\bar{1}0] \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel [1\bar{1}0] \text{Al}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

ii) Für die Orientierungen ii), $(011) \text{YSZ} \parallel (011) \text{Lu}_2\text{O}_3$, konnte nur eine azimutale Orientierungsvarianten gefunden werden:

$$\begin{aligned} \text{ii a) } & (011) \text{YSZ} \parallel (011) \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3 \\ & [01\bar{1}] \text{YSZ} \parallel [01\bar{1}] \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}10] \text{Al}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

Entsprechend der zweizähligen Symmetrie der $(011) \text{Lu}_2\text{O}_3$ -Ebene und der sechszähligen Symmetrie der $(0001) \text{Al}_2\text{O}_3$ -Ebene müssen noch zwei weitere um 60° gegeneinander verdrehte Varianten existieren (Abbildung 4.34, oben):

$$\begin{aligned} \text{ii b) } & (011) \text{YSZ} \parallel (011) \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3 \\ & [01\bar{1}] \text{YSZ} \parallel [01\bar{1}] \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel [210] \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{ii c) } & (011) \text{YSZ} \parallel (011) \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3 \\ & [01\bar{1}] \text{YSZ} \parallel [01\bar{1}] \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}20] \text{Al}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

iii) und v) Die Orientierung iii), $(113) \text{YSZ} \parallel (226) \text{Lu}_2\text{O}_3$, konnte nicht eindeutig in den HRTEM-Aufnahmen wiedergefunden werden. Anstelle dessen ließ sich eine andere Orientierung v), $(112) \text{YSZ} \parallel (224) \text{Lu}_2\text{O}_3$, identifizieren. Für diese konnte eine azimutale Orientierungsvariante gefunden werden:

$$\begin{aligned} \text{v a) } & (112) \text{YSZ} \parallel (224) \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3 \\ & [\bar{1}\bar{1}0] \text{YSZ} \parallel [\bar{1}\bar{1}0] \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}10] \text{Al}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

Entsprechend der zweizähligen Symmetrie der $(226) \text{Lu}_2\text{O}_3$ -Ebene und der sechszähligen Symmetrie der $(0001) \text{Al}_2\text{O}_3$ -Ebene müssen wieder noch zwei weitere existieren (Abbildung 4.34, unten):

$$\begin{aligned} \text{v b) } & (112) \text{YSZ} \parallel (224) \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3 \\ & [\bar{1}\bar{1}0] \text{YSZ} \parallel [\bar{1}\bar{1}0] \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel [210] \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{v c) } & (112) \text{YSZ} \parallel (224) \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3 \\ & [\bar{1}\bar{1}0] \text{YSZ} \parallel [\bar{1}\bar{1}0] \text{Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}\bar{2}0] \text{Al}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

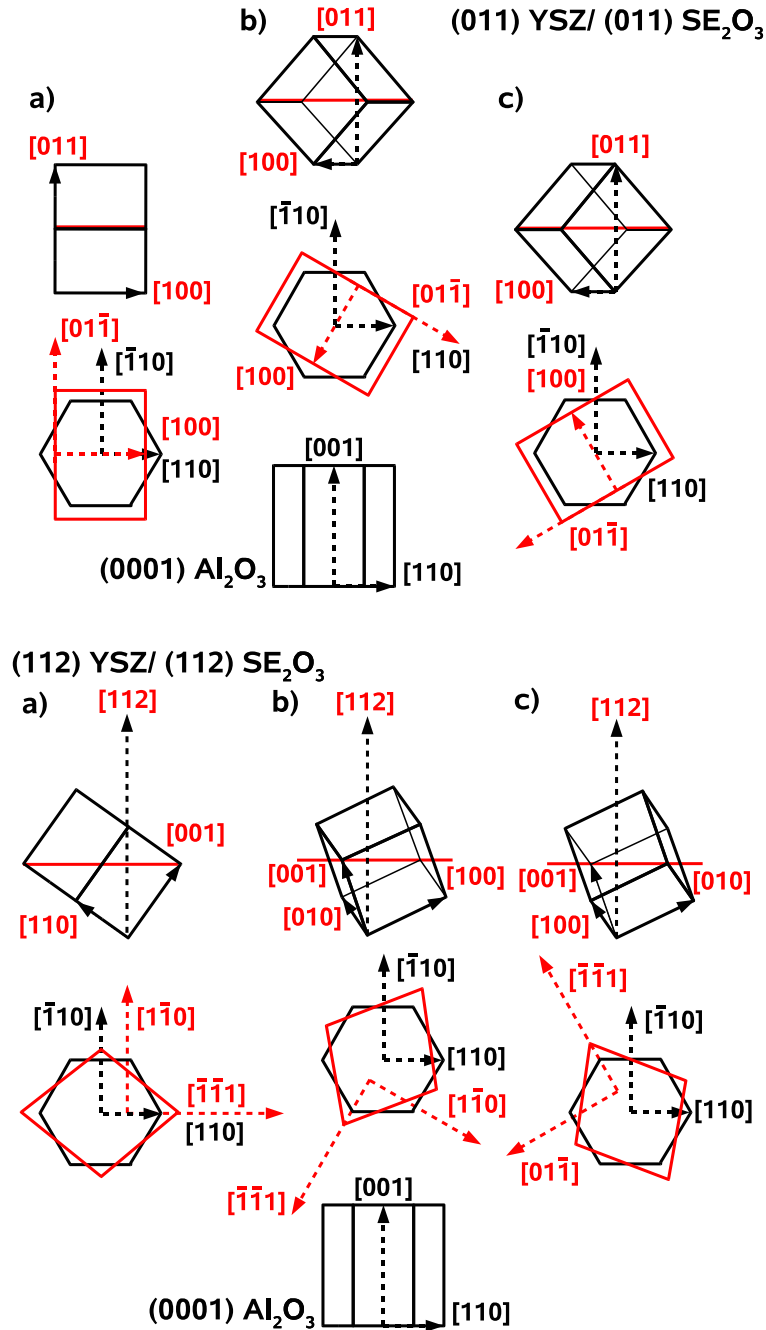


Abbildung 4.34: Varianten a), b) und c) der Orientierungen (011) YSZ \parallel (011) SE₂O₃ \parallel (0001) Al₂O₃ und (112) YSZ \parallel (112) SE₂O₃ \parallel (0001) Al₂O₃ (SE = seltene Erde). Für beide Orientierungen sind die Elementarzellen vom YSZ und SE₂O₃, vom Al₂O₃-Substrat und die Projektionen der Varianten auf die (0001) Al₂O₃-Ebene dargestellt. Die Gittervektoren von YSZ und SE₂O₃ sind rot und die vom Al₂O₃-Substrat schwarz beschriftet.

Der Winkel zwischen der (112) Lu_2O_3 -Ebene und der (113) Lu_2O_3 -Ebene beträgt nur $10,024^\circ$ und schließt die Ausrichtung der (0001) Al_2O_3 -Ebene ein. Wenn man die vorliegende Orientierung als die in der XRD-Untersuchung gefundene Hauptorientierung iii), (113) YSZ \parallel (113) Lu_2O_3 , auffasst, dann erhält man eine nur unwesentlich größere Verkipfung gegenüber der (0001) Al_2O_3 -Ebene von 6° .

iv) Für die Orientierungen iv), (001) YSZ \parallel (001) Lu_2O_3 , konnte nur eine azimutale Orientierungsvariante gefunden werden:

$$\text{iv a) } (001) \text{ YSZ } \parallel (001) \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ [\bar{1}10] \text{ YSZ } \parallel [\bar{2}30] \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}10] \text{ Al}_2\text{O}_3$$

Die azimutalen Orientierungen des YSZ- und des Lu_2O_3 -Kristallits sind um 15° gegeneinander verdreht. Entsprechend der vierzähligen Symmetrie der (001) Lu_2O_3 -Ebene und der sechszähligen Symmetrie der (0001) Al_2O_3 -Ebene müssen wieder noch zwei weitere existieren:

$$\text{iv b) } (001) \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ [\bar{2}30] \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel [210] \text{ Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{iv c) } (001) \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ [\bar{2}30] \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}\bar{2}0] \text{ Al}_2\text{O}_3$$

Diese Orientierungsvarianten des Lu_2O_3 -Kristallits können unter Verwendung niedriger indizierter Gittervektoren umgeschrieben werden. Die (100)- und (010)-Ebenen des Lu_2O_3 sind in dieser Aufstellung parallel den ($\bar{1}10$)-Ebenen des Al_2O_3 -Substrates (Abbildung 4.35). Beide Aufstellungen weichen azimutal nur $3,69^\circ$ voneinander ab:

$$\text{iv a) } (001) \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ [100] \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel [210] \text{ Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{iv b) } (001) \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ [100] \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}\bar{2}0] \text{ Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{iv c) } (001) \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ [100] \text{ Lu}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}10] \text{ Al}_2\text{O}_3$$

Wie in dem Multischichtsystem YSZ und Y_2O_3 haben auch YSZ und Lu_2O_3 verwandte Kristallstrukturen. YSZ kristallisiert in der kubischen CaF_2 -Struktur (Flussspat) und Lu_2O_3 wie Y_2O_3 in der kubischen $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Struktur mit der Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$ (Bixbyit). In den YSZ- und Lu_2O_3 -Kristalliten liegen folgende Netzebenenabstände vor (Gitterparameter in Tabelle 4.8):

YSZ (mit 9,5 mol% Y_2O_3):

$$d_{(\bar{1}10)} = \frac{1}{2}\sqrt{2} a_{\text{YSZ}} = 3,6367 \text{ \AA} \\ \frac{3}{2} d_{(11\bar{2})} = \frac{1}{4}\sqrt{6} a_{\text{YSZ}} = 3,1494 \text{ \AA}$$

Lu_2O_3 :

$$d_{(\bar{2}20)} = \frac{1}{4}\sqrt{2} a_{\text{Lu}_2\text{O}_3} = 3,6738 \text{ \AA} \\ d_{(2\bar{2}4)} = \frac{1}{12}\sqrt{6} a_{\text{Lu}_2\text{O}_3} = 2,1211 \text{ \AA} \\ \frac{3}{2} d_{(22\bar{4})} = \frac{1}{8}\sqrt{6} a_{\text{Lu}_2\text{O}_3} = 3,1816 \text{ \AA}$$

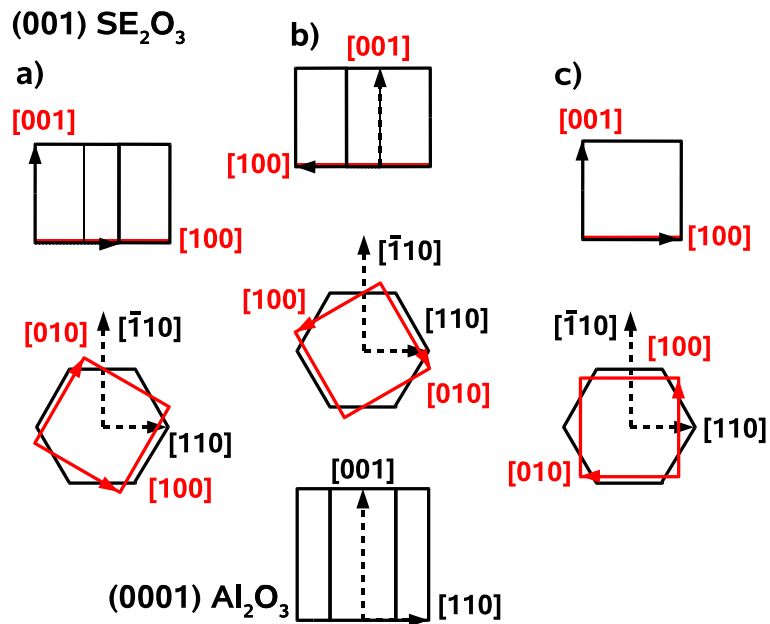


Abbildung 4.35: Varianten a), b) und c) für die Orientierung $(001) \text{SE}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3$ (SE = seltene Erde). Dargestellt sind die Elementarzellen vom SE_2O_3 (rechts, Mitte und links oben), vom Al_2O_3 -Substrat (unten Mitte) und die Projektionen der Varianten auf die $(0001) \text{Al}_2\text{O}_3$ -Ebene (links, Mitte und rechts unten). Die Gittervektoren von SE_2O_3 sind rot und die vom Al_2O_3 -Substrat schwarz beschriftet.

In allen vorliegenden Orientierungen, i) bis v), grenzen gleich indizierte Ebenen von YSZ und Lu_2O_3 aneinander. Die Fehlpassung $f_{\text{YSZ/Lu}_2\text{O}_3}^{i)-v)}$ für alle Orientierungen beträgt bei einer 1:1-Kommensurabilität der dichtest besetzten Gitterebenen nur 1,01%:

$$f_{\text{ZrO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3}^{i)-v)} = \frac{a_{\text{Lu}_2\text{O}_3} - 2 a_{\text{YSZ}}}{2 a_{\text{YSZ}}} \cdot 100\%$$

In den HRTEM-Aufnahmen kann man beobachten, wie die dichtestbesetzten Gitterebenen an der YSZ/ Lu_2O_3 -Grenzfläche 1:1 ineinander übergehen (Abbildung 4.29, 4.30 und 4.31). Bei den Phasengrenzen mit den Orientierungen i), ii), iv) und v) muss es sich entsprechend der Fehlpassung eigentlich um semikohärente Phasengrenzen handeln. Für Orientierung i) sollte entsprechend der dreizähligen Symmetrien der aneinandergrenzenden Oberflächen und der vorliegenden azimutalen Ausrichtung ein hexagonales Versetzungsnetzwerk vorliegen (analog Abbildung 2.13).

Wenn man annimmt, dass Fehlpassungsversetzungen mit dem Burgers-Vektor $1/2 [\bar{1}10]$ YSZ vorliegen und keine Verkipfung zwischen den Gittern vorliegt, kann entsprechend Gleichung (C.3) aus der Fehlpassung von 1,01% ein mittlerer Versetzungsabstand von ca. 36 nm abgeschätzt werden⁴. In den YSZ/ Lu_2O_3 -Multischichten haben die säulenartigen Kristallite entlang der Phasengrenze Ausdehnungen, die etwa gleich diesem theoretischen Versetzungsabstand sind. In den HRTEM-Aufnahmen finden sich daher auch nur vereinzelt Versetzungen in der Nähe der Phasengrenze (Abbildung 4.29). Ein Versetzungsnetzwerk kann sich aufgrund der Kristallitabmessungen nicht ausbilden. Ein Teil der elastischen Verspannung in der Phasengrenze kann Aufgrund der kleinen Kristallitabmessungen auch relaxieren (Abschnitt 2.3.2 und Anhang C). Die Phasengrenzen YSZ/ Lu_2O_3 in den untersuchten Multischichtsystemen können somit als "quasi-" kohärent angesehen werden.

Das Substrat Aluminiumoxid kristallisiert in der trigonalen Korundstruktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$. In der gewählten Substratorientierung parallel zur Gitterebene (0001) findet man folgende Netzebenenabstände:

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3: \\ \frac{2}{3} d_{(\bar{1}100)} &= \frac{1}{3} \sqrt{3} a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,7447 \text{ \AA} \\ d_{(11\bar{2}0)} &= \frac{1}{2} a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,3770 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Für die Orientierung i), (0001) $\text{Al}_2\text{O}_3 \parallel (111) \text{Lu}_2\text{O}_3$, der ersten Lu_2O_3 -Schicht beträgt die Fehlpassung bei einer 1:1-Kommensurabilität zwischen den dichtest besetzten Gitterebenen -25,29%. Bei Vorliegen einer 4:3-Kommensurabilität errechnet man eine Fehlpassung von -0,39%:

$$f_{\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3}^{i)} = \frac{4 \cdot d_{(11\bar{2}0)}^{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3 \cdot \frac{3}{2} d_{(22\bar{4})}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}}{3 \cdot \frac{3}{2} d_{(22\bar{4})}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}} \cdot 100\%$$

Die 4:3-Kommensurabilität zwischen den dichtest besetzten $(11\bar{2}0)$ Al_2O_3 - und den $(22\bar{2})$ Lu_2O_3 -Ebenen wird in den HRTEM-Aufnahmen bestätigt.

⁴Der Betrag $|1/2 [\bar{1}10]|$ des Burgers-Vektor ist gleich $d_{(\bar{1}10)}^{\text{YSZ}} = \frac{1}{2} \sqrt{2} a_{\text{YSZ}} = 3,6367 \text{ \AA}$

Für die Orientierung ii), (0001) $\text{Al}_2\text{O}_3 \parallel$ (011) Lu_2O_3 , betragen die Fehlpassungen bei einer 1:1-Kommensurabilität zwischen den dichtest besetzten Gitterebenen für die Richtung [100] Lu_2O_3 $-8,50\%$ und für die Richtung $[0\bar{1}1]$ Lu_2O_3 $-25,29\%$. Für das Vorliegen einer 4:3-Kommensurabilität errechnet sich für die Richtung $[0\bar{1}1]$ Lu_2O_3 eine Fehlpassung von $-0,39\%$. Für die Richtung [100] Lu_2O_3 gibt es keine einfachen einzahligen kommensurablen Verhältnisse mit kleineren Fehlpassungen:

$$f_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Lu}_2\text{O}_3}^{\text{ii}),[100]} = \frac{d_{(11\bar{2}0)}^{\text{Al}_2\text{O}_3} - d_{(400)}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}}{d_{(400)}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}} \cdot 100\%$$

$$f_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Lu}_2\text{O}_3}^{\text{ii}),[0\bar{1}1]} = \frac{4 \cdot \frac{2}{3} d_{(1100)}^{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3 \cdot d_{(02\bar{2})}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}}{3 \cdot d_{(02\bar{2})}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}} \cdot 100\%$$

Für die Orientierung iv), (0001) $\text{Al}_2\text{O}_3 \parallel$ (001) Lu_2O_3 , in der zweiten angegebenen Aufstellung betragen die Fehlpassungen bei einer 1:1-Kommensurabilität zwischen den dichtest besetzten Gitterebenen für die Richtung [100] Lu_2O_3 $+9,4\%$ und für die Richtung [010] Al_2O_3 $-8,50\%$. Für das Vorliegen einer 4:3-Kommensurabilität errechnet sich für die Richtung [100] Lu_2O_3 eine Fehlpassung von $-0,39\%$. Für die Richtung [010] Lu_2O_3 gibt es keine einfachen einzahligen kommensurablen Verhältnisse mit kleineren Fehlpassungen:

$$f_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Lu}_2\text{O}_3}^{\text{iv}),[100]} = \frac{4 \cdot \frac{2}{3} d_{(1100)}^{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3 \cdot d_{(400)}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}}{3 \cdot d_{(400)}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}} \cdot 100\%$$

$$f_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Lu}_2\text{O}_3}^{\text{iv}),[010]} = \frac{d_{(11\bar{2}0)}^{\text{Al}_2\text{O}_3} - d_{(400)}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}}{d_{(400)}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}} \cdot 100\%$$

Die im Vergleich zur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Phasengrenze aus dem Multischichtsystem (0001) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/(\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3) \times n$ aus dem vorangehenden Abschnitt 4.5 deutlich bessere Passung der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Phasengrenze erklärt, warum man in dem HRTEM-Aufnahmen keinen diffus erscheinenden Übergangsbereich findet. Für die genauer untersuchte Orientierung i) liegen in einem kommensurablen Verhältnis in einander übergehende dichtest besetzte Gitterebenen vor. Im Bereich dieser Orientierung kann die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Phasengrenze auf jedem Fall als semikohärent angesehen werden.

Aufgrund der säulenartigen Struktur existieren daher wie im $\text{CSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3$ -System zusätzliche Grenzflächen (Korngrenzen) in der Ionenleiterphase. Diese Korngrenzen in der YSZ-Schicht, senkrecht zur Phasengrenze $\text{YSZ}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ und parallel zur Stromrichtung sollten aber entsprechend Abschnitt 4.3.2 mit der gleichen Argumentation wie für das $\text{CSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und das $\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3$ -System nur einen konstanten Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} liefern. Es sollte keine Abhängigkeit von der Phasengrenzdicke $1/d$ geben.

Oxidionenleitfähigkeit

Für die hier untersuchten Multischichten wurde trotz der Verwendung poröser Silberelektroden eine deutliche Elektrodenpolarisation beobachtet. Die Gleichspannungsleitfähigkeiten unterscheiden sich von den aus den Impedanzmessungen

gen ermittelten Wechselspannungsleitfähigkeiten. In den Impedanzspektren findet man jeweils einen Halbkreis mit einem großen Durchmesser und einen ange deuteten Halbkreis mit einem kleinen Durchmesser, d.h. das Verhalten entspricht zwei in Serie geschalteten parallelen RC-Gliedern. Wie bereits bei den voran gehenden Untersuchungen der Systeme CSZ/ Al_2O_3 und YSZ/ Y_2O_3 diskutiert, findet man auch hier ein Dickenverhältnis von 1:1000 zwischen Multischicht und Substrat. Die temperaturunabhängige Kapazität von 15 pF, die sich aus den Scheitelfrequenzen der größeren Halbkreise errechnen lässt, kann wieder der geometrischen Kapazität C_s des Substrats, der überstehenden Elektroden und der unzureichend abgeschirmten Zuleitungsdrähte zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.13). Die Kapazitäten der Multischicht sind zu vernachlässigen (C_{gb} , C_b und C_{pb}). Der Halbkreisdurchmesser ist der gesuchte Widerstand des Multischichtsystems. Der Leitwert $1/R_s$ des Substrats ist viel kleiner als die der Multischicht.

Die große Kapazität mit einem Wert von um die 100 nF, die sich aus den Scheitelfrequenzen der kleineren, nur unvollständigen Halbkreise abschätzen lässt, kann den Elektrode/Festelektrolyt-Grenzflächen zugeordnet werden (C_e). Der Halbkreisdurchmesser entspricht daher dem Polarisationswiderstand R_e .

Für das System YSZ/ Lu_2O_3 ist noch keine verlässliche Aussage über den Anteil der Grenzflächenleitung zur mittleren Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} möglich. Die Zahl der bereits untersuchten Multischichtproben ist zu klein, um eine eindeutige Aussage über den funktionalen Zusammenhang zwischen der mittleren Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} und der Phasengrenzdicke $1/d$ zu machen.

Unabhängig von der Zahl n der YSZ-Schichten bzw. von der Einzelschichtdicke d zeigen die bereits untersuchten Systeme eine Gesamtleitfähigkeit, die wieder eine Größenordnung kleiner als die zu erwartene Volumenleitfähigkeit von einkristallinen YSZ ist. Dies deutet wieder darauf hin, dass die Volumenleitung in den Schichten durch blockierende Korngrenzen zwischen den säulenartigen Kristalliten senkrecht zur Stromrichtung begrenzt wird. Dies entspricht auch den Beobachtungen von Guo et al. [33, 37, 43, 47] und de Souza et al. [53] an mikro- und nanokristallinen YSZ-Proben.

Aktivierungsenergie

In den beiden untersuchten Multischichtproben mit 5 und 30 YSZ-Schichten ($n = 5$ und 30) sind die mittleren Aktivierungsenergien $E_{a,\text{tot}}$ für den Oxidionentransport annähernd gleich (Abbildung 4.22 und Tabelle 4.9). Die gemessenen Aktivierungsenergien entsprechen mit 1,18 eV und 1,20 eV etwa der für das Volumenmaterial YSZ (Literaturdaten in Tabelle 4.7). In dem untersuchten Temperaturbereich findet man für YSZ mit 9,5 mol% Y_2O_3 einen Wert von 1,14 eV. Aufgrund der beschränkten Zahl untersuchter Multischichtproben ist dies zunächst nur ein vorläufiges Ergebnis.

Da sich die mittlere Aktivierungsenergie $E_{a,\text{tot}}$ der Multischichtsysteme aus der Aktivierungsenergie $E_{a,\text{vol}}$ für den Volumentransport und der Aktivierungsenergie $E_{a,\text{int}}$ für den Grenzflächentransport zusammensetzt, würde das vorläufige Ergebnis bedeuten, dass die Aktivierungsenergie $E_{a,\text{int}}$ für den Grenzflächentransport gleich der Aktivierungsenergie $E_{a,\text{vol}}$ für den Volumentransport ist. Für das System YSZ/ Lu_2O_3 würde sich der Grenzflächentransport dann nicht merklich vom Volumentransport unterscheiden.

4.7 Ionischer Transport in Phasengrenzen und Grenzflächenstruktur — Diskussion der Ergebnisse aus den Modellexperimenten

4.7.1 Modellsysteme mit variierbarer Grenzflächenstruktur

Eine wichtige Voraussetzung für die systematischen Untersuchung des Einflusses der Grenzflächenstruktur auf die lokalen Transporteigenschaften einer Grenzfläche ist die Verfügbarkeit von vergleichbaren Modellsystemen. Zu diesem Zweck sind in dieser Arbeit Ionenleiter/Isolator-Multischichtsysteme mit geometrisch definierten Grenzflächen untersucht worden. Die Proben müssen hinsichtlich der Grenzflächenausdehnung, Kristallitgröße und Kristallitorientierung zum Substrat und zu den Nachbarschichten vergleichbar sein. In den Modellsystemen sollte der ebenfalls diskutierte Raumladungseffekt möglichst nicht auftreten.

Seltenerdesesquioxide und stabilisiertes Zirkoniumdioxid

Kubisch stabilisiertes ZrO_2 , wie z.B. CSZ und YSZ, ist als Modellionenleiter ausgewählt worden, weil die Debye-Länge aufgrund der sehr hohen Konzentration mobiler Ladungsträger im allgemeinen sehr klein ist. Für CSZ mit 12 mol% CaO beträgt die Konzentration der Sauerstoffleerstellen c_{V_O} etwa $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$. In YSZ mit 9,5 mol% Y_2O_3 findet man eine Sauerstoffleerstellenkonzentration c_{V_O} von etwa $4,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$. Aufgrund von Assoziationsgleichgewichten zwischen den Sauerstoffleerstellen $\text{V}_\text{O}^\bullet$ und den geladenen Dotierungskationen Ca_{Zr}'' und Y_{Zr}'' ist die freie Sauerstoffleerstellenkonzentration etwas kleiner.

Im Bereich von Raumtemperatur bis zu den in den Messungen eingestellten Temperaturen findet man für CSZ und YSZ eine dielektrische Konstante zwischen 25 und 35 [229–231]. Daraus erhält man entsprechend Gleichung (2.73) aus Abschnitt 2.3.1 für eine Temperatur von 500 °C (773 K) Debye-Längen λ_D von etwa 0,6 bis 1 Å [232, 233]. Die errechnete Abschirmlänge hat bei derart hohen Ladungsträgerkonzentrationen nur noch eine formale Bedeutung. Echte Raumladungseffekte können daher für die Systeme CSZ/ Al_2O_3 , YSZ/ Y_2O_3 und YSZ/ Lu_2O_3 völlig vernachlässigt werden [234].

In Kombination mit verschiedenen nicht ionenleitenden und nicht elektrisch leitenden Oxiden ist es möglich, Ionenleiter/Isolator-Grenzflächen mit variierenden Fehlpassungen und Grenzflächenstrukturen zu erzeugen. In der Tabelle 4.11 sind verschiedene untersuchte und für künftige Untersuchungen denkbare Multischichtsysteme aufgelistet.

In Kombination mit einem Oxid, das eine der Fluoritstruktur des stabilisierten Zirkoniumdioxids gleiche oder ähnliche Kristallstruktur besitzt, entstehen je nach verbleibender Fehlpassung bevorzugt semikohärente oder kohärente Phasengrenzen. Die Sesquioxide SE_2O_3 (SE = Seltenerd-kation) der mittleren bis schweren Lanthanoiden, die bevorzugt in der Bixbyit-Struktur kristallisieren, sind für diesen Zweck eine ideale Kombination. Die Bixbyit-Struktur leitet sich direkt von der CaF_2 -Struktur ab. In der Reihe der Lanthanoiden variiert der Ionenradius und damit die Gitterkonstante der Oxide mit Bixbyit-Typ über einen

weiten Bereich:

	Sc ³⁺	Lu ³⁺	Tm ³⁺	Er ³⁺	Y ³⁺
r/pm	74,5	86,1	88,0	89,0	90,0
$a/\text{\AA}$	9.846	10,391	10,487	10.536	10,604

	Ho ³⁺	Dy ³⁺	Tb ³⁺	Gd ³⁺
r/pm	90,1	91,2	92,3	93,8
$a/\text{\AA}$	10.606	10.667	10.729	10.809

Tabelle 4.10: Ionenradien r (CN = 6) ausschließlich dreiwertiger Lanthanide und Lanthanoide nach Shannon und Prewitt [235–238] und Gitterkonstanten a der Sesquioxide mit Bixbyit-Struktur [202–204, 226, 227, 239–243].

Die aus den Kombinationen mit YSZ hervorgehenden Modellsysteme überdecken so einen weiten Fehlpassungsbereich. Das Modellsystem YSZ/Yb₂O₃ wird hier nicht weiter in Erwägung gezogen, da Ytterbium auch zweiwertige Oxide bilden kann. Für Yb₂O₃ ist eine Sauerstoffunterstöchiometrie möglich, die zu elektronischer Leitung führen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Systeme YSZ/Y₂O₃ und YSZ/Lu₂O₃ mit Fehlpassungen $f_{\text{ZrO}_2/\text{SE}_2\text{O}_3}$ von 3,09% und 1,02% untersucht worden. Untersuchungen der Systeme YSZ/Sc₂O₃ und YSZ/Gd₂O₃ mit Fehlpassungen von –4,28% und 5,08% sind geplant. Auf (0001) Al₂O₃-Substraten findet man für alle erwähnten Systeme bis auf YSZ/Lu₂O₃ nur eine stark bevorzugte Orientierung:

$$(111) \text{ YSZ} \parallel (111) \text{ SE}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$$

Erste, noch unpublizierte Vorversuche zeigen, dass diese Orientierungsbeziehung auch für die Systeme YSZ/Sc₂O₃ und YSZ/Gd₂O₃ zutrifft [244]. Bei YSZ/Lu₂O₃ treten im gleichen Umfang auch andere Orientierungen auf [245]. Die bislang nicht untersuchten Systeme YSZ/Tm₂O₃ und YSZ/Er₂O₃ würden den Fehlpassungsbereich zwischen YSZ/Y₂O₃ und YSZ/Lu₂O₃ abdecken und bieten sich ebenfalls für zukünftige Untersuchungen an.

Der Bereich mit positiven Fehlpassungen, d.h. mit dilativen Spannungen im YSZ, ist mit den Modellsystemen aus den verfügbaren Seltenerdsesquioxiden bis zu einer Fehlpassung von ca. 5% gut abgedeckt. Sesquioxide von den leichten Lanthanoiden mit einer kleineren Ordnungszahl als Gadolinium bevorzugen bei den Versuchstemperaturen nicht mehr die kubische Bixbyit-Struktur und sind überdies nicht mehr an Luft stabil. Im Bereich negativer Fehlpassungen, d.h. mit kompressiven Spannungen im YSZ, steht nur das Modellsystem YSZ/Sc₂O₃ zur Verfügung. Es gibt keine ausschließlich dreiwertigen Kationen mit einem Radius zwischen 74,5 pm (Sc³⁺) und 86,1 pm (Lu³⁺), die Oxide vom Bixbyit-Typ bilden und gleichzeitig eine vernachlässigbare elektrische und ionische Leitfähigkeit besitzen.

Stabilisiertes Zirkoniumdioxid und Oxide mit abweichender Kristallstruktur

Zur gezielten Präparation einer inkohärenten Phasengrenze bietet es sich an, stabilisiertes Zirkoniumdioxid mit einem Oxid zu kombinieren, das eine stark ab-

Substrat	Multischichtsystem	Grenzfläche	$f_{\text{ZrO}_2/\text{Isolator}}$	Bemerkung
(22 $\bar{4}$ 3) Al ₂ O ₃ / [(???) CSZ / (??? Al ₂ O ₃) $\times n$		keine Orientierungsbeziehungen, wahrscheinlich inkohärent	?	experimentelle Studien abgeschlossen [51]
(001) MgO / [(001) YSZ / (001) MgO] $\times n$		semikohärent	−18,01 % (1:1)	experimentelle Studien von Kosacki et al. [40, 44] und Karthikeyan et al. [48] an einer einzelnen YSZ-Schicht
(0001) Al ₂ O ₃ / (111) Sc ₂ O ₃ / [(111) YSZ / (111) Sc ₂ O ₃] $\times n$		semikohärent	−4,37% (2:1)	erste erfolgreiche Präparationsversuche [244]
(0001) Al ₂ O ₃ / (111) Lu ₂ O ₃ / [(111) YSZ / (111) Lu ₂ O ₃] $\times n$		semikohärent	1,02% (2:1)	erste experimentelle Studien [245], weitere Orientierungen vorhanden
(0001) Al ₂ O ₃ / (111) Tm ₂ O ₃ / [(111) YSZ / (111) Tm ₂ O ₃] $\times n$		semikohärent ?	1,94% (2:1)	
(0001) Al ₂ O ₃ / (111) Er ₂ O ₃ / [(111) YSZ / (111) Er ₂ O ₃] $\times n$		semikohärent ?	2,40% (2:1)	
(0001) Al ₂ O ₃ / (111) Y ₂ O ₃ / [(111) YSZ / (111) Y ₂ O ₃] $\times n$		semikohärent	3,09% (2:1)	experimentelle Studien abgeschlossen [52]
(0001) Al ₂ O ₃ / (111) Gd ₂ O ₃ / [(111) YSZ / (111) Gd ₂ O ₃] $\times n$		semikohärent	4,96% (2:1)	erste erfolgreiche Präparationsversuche [244]

Tabelle 4.11 : Übersicht über verschiedene Multischichtsysteme mit kubisch stabilisiertem ZrO₂ als ionenleitender Phase. Die Fehlpassung ist unter Berücksichtigung des in Klammern angegebenen kommensurablen Verhältnisses berechnet (stab. ZrO₂ : isol. Oxid).

weichende Struktur, abweichende Grenzflächensymmetrien und eine große Fehlpassung hat. Die Ausbildung von inkohärenten Grenzflächen wird durch die Verwendung eines Substrats mit einer hochindizierten Oberfläche weiter befördert. Im Rahmen dieser Arbeit ist das System CSZ/Al₂O₃ untersucht worden [51].

Neben den in dieser Arbeit untersuchten YSZ/SE₂O₃-Systemen und dem CSZ/Al₂O₃-System findet man zur O²⁻-Grenzflächenleitung von stabilisiertem Zirkoniumdioxid in der Literatur Studien von Kosacki et al. [40, 44] und Karthikeyan et al. [48] am System YSZ/MgO (Tabelle 4.1). Die Untersuchungen sind an einzelnen YSZ-Schichten mit 2 µm bis 15 nm Dicke auf einem (001)-orientierten MgO-Substrat vorgenommen worden. Aus den Publikationen von Kosacki et al. geht hervor, dass es in diesem System ebenfalls strenge Orientierungsbeziehungen gibt:

$$(001) \text{ YSZ} \parallel (001) \text{ MgO} \quad [100] \text{ YSZ} \parallel [100] \text{ MgO}$$

Im Falle einer 1:1-Kommensurabilität zwischen den (100)- und (010)-Ebenen in der (001)-orientierten Grenzfläche ergibt sich eine Fehlpassung von -18,01%. Den Autoren nach soll es keine Anzeichen für ein Versetzungsnetzwerk in der Grenzfläche geben, was in Anbetracht der sehr großen Fehlpassung ungewöhnlich wäre. Die Fehlpassung soll allein durch elastische Spannungen kompensiert werden.

Kohärente Grenzflächenstrukturen zwischen einem Substrat und einer dicken Schicht können aus energetischen Gründen bei einer derartig hohen Fehlpassung nicht existieren, wie ausführlich in Abschnitt 2.3 erörtert. Die Bildung von Fehlpassungsversetzungen ist bei diesen Abmessungen energetisch wesentlich günstiger. Die kritischen Parameter zur Bildung von Fehlpassungsversetzungen sind ausführlich in Anhang C diskutiert. In Abbildung 4.36 a) ist die von Kosacki et al. in [40] diskutierte transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der YSZ/MgO-Grenzfläche wiedergegeben. Die Kontrastverteilung deutet darauf hin, dass es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um eine STEM-Aufnahme mit Z-Kontrast handelt. Die Aufnahme a) und deren Fourier-Transformation d) zeigen eine deutliche Stauchung in einer Richtung, was mit einer Drift während des Rasterprozesses erklärt werden kann, die aufgrund des langen Rasterprozesses bei dieser Technik leicht auftritt [246]. Die hier abgebildeten Fouriertransformationen und -filterungen sind aus den in Kosacki et al. [40] veröffentlichten Abbildungen angefertigt wurden.

In Abbildung 4.36 sind in der STEM-Aufnahme a) durch eine Fourier-Filterung b) die (020) YSZ-Ebenen und (020) MgO-Ebenen und c) die (200) YSZ-Ebenen und (200) MgO-Ebenen deutlicher hervorgehoben worden. Es zeigt sich in b) eine regelmäßige Folge von Versetzungen in der Grenzfläche mit einem gegenseitigen Abstand von 4 bis 5 (020) YSZ-Ebenen oder 5 bis 6 (020) MgO-Ebenen. In c) zeigen sich keine Versetzungen. Die in der Bildebene liegenden Komponenten b_{\parallel} der Burgers-Vektoren \vec{b} sind parallel zur YSZ/MgO-Grenzfläche und können als 1/2 [010] MgO bzw. 1/2 [100] MgO identifiziert werden. Es gibt keine anderen Komponenten in der Bildebene. Die Länge dieser Komponente des Burgers-Vektors entspricht einer halben Elementarzelle (1/2 × 4.217 Å). Es handelt sich sehr wahrscheinlich um Partialversetzungen.

Der in der Originalaufnahme angegebene nm-Maßstab ist mit großer Wahrscheinlichkeit falsch und ist hier in Abbildung 4.36 durch Auszählen der (020) YSZ-Ebenen und (020) MgO-Ebenen unter Berücksichtigung der literaturbe-

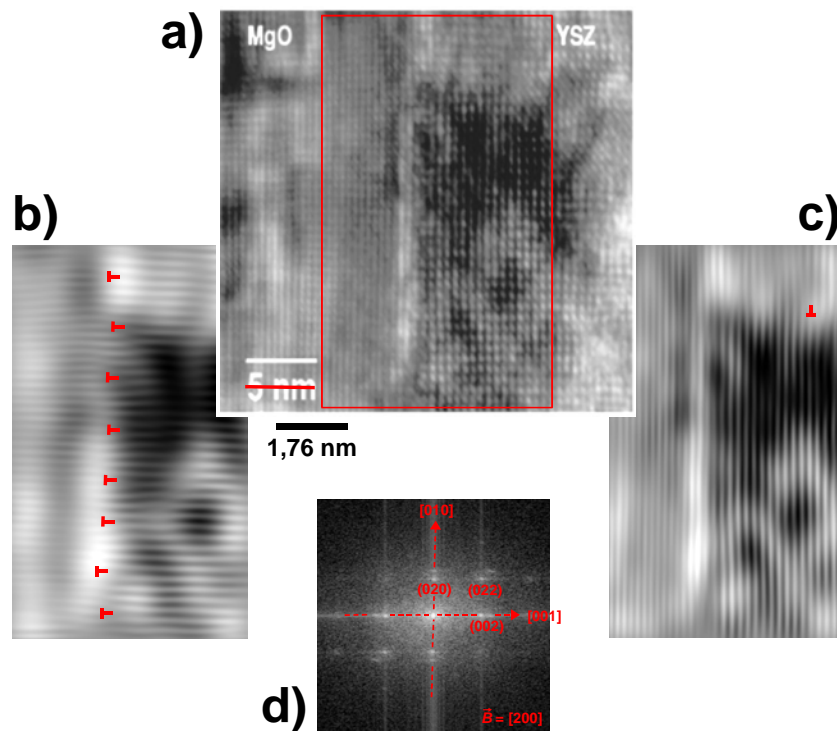


Abbildung 4.36: HRTEM-Aufnahme a) der Grenzfläche zwischen YSZ und MgO nach Kosacki et al. [40] und indizierte Fourier-Transformation d). Die Strahlrichtung \vec{B} ist $[100]$. In b) und c) ist der in a) rot markierte Ausschnitt Fouriergefiltert worden, um zum einen die (020) YSZ-Ebenen und (020) MgO-Ebenen und zum anderen die (200) YSZ-Ebenen und (200) MgO-Ebenen deutlich hervorzuheben. Die Versetzungen in der Grenzfläche sind rot markiert. Der nm-Maßstab ist entsprechend der (020)-Netzebenenabstände korrigiert.

kannten Gitterkonstanten neu bestimmt worden. Wenn mögliche elastische Verspannungen unberücksichtigt bleiben, erhält man einen Versetzungsabstand D von 1,0 bis 1,3 nm. Aus der Fehlpassung $f_{\text{ZrO}_2/\text{MgO}}$ von $-18,01\%$ errechnet sich mit Gleichung (2.120) ein Versetzungsabstand D von 1,2 nm, was dem gemessenen Abstand genau entspricht. Entsprechend der vierzähligen Symmetrie der (001) MgO- und (001) YSZ-Ebenen muss ein quadratisches Versetzungsnetzwerk vorliegen.

Die Gitterkonstanten von YSZ und MgO bzw. die Netzebenenabstände von (020) MgO und (020) YSZ bilden ein Verhältnis von 4:5 bis 5:6. Wenn statt von einer 1:1- von einer 4:5- oder 5:6-Kommensurabilität zwischen den Netzebenen ausgegangen wird, reduziert sich rechnerisch die Fehlpassung $f_{\text{ZrO}_2/\text{MgO}}$ auf 2,49% oder $-1,61\%$. Die noch in der Grenzfläche verbleibenden Restspannungen sind schwer abzuschätzen, da kein unabhängiger Maßstab zur Bestimmung der Netzebenenabstände und auch keine XRD-Untersuchungen zur Verfügung stehen. Die hier untersuchte YSZ/MgO-Grenzfläche ist daher als semikohärent anzusehen und nicht als kohärent, wie von den Kosacki et al. behauptet.

Interdiffusion in auf stabilisiertem Zirkoniumdioxid basierenden Multischichtsystemen

Eine mögliche Fehlerquelle, die die Untersuchung von strukturellen Effekten und Raumladungseffekten auf die Grenzflächenleitung in Multischichten und deren Interpretation erschweren würde, sind Interdiffusionsphänomene zwischen den Phasen. In der Interdiffusionszone sind die ionischen Transporteigenschaften deutlich unterschiedlich, verglichen mit den Volumenphasen. Weiter besteht die Möglichkeit, dass sich in der Grenzfläche eine dritte Phase in einer heterogenen Festkörperreaktion abscheidet.

Messungen der Selbstdiffusionskoeffizienten von Zirkonium-, Calcium- und verschiedenen Seltenerd-kationen in CSZ und YSZ im Temperaturbereich zwischen 1300°C und 1600°C liegen von Kilo et al. vor [247–249]. In diesem Temperaturbereich findet man für die Diffusion von Zirkoniumkationen Aktivierungsenergien um 5 eV. Die Aktivierungsenergie für die verschiedenen Seltenerd-kationen in YSZ liegen im Bereich um 5 eV. In CSZ findet man für die Calciumionen einen Wert von etwa 5,6 eV.

Wenn man die Messergebnisse auf eine Temperatur von 800°C extrapoliert, erhält man für die Zirkoniumkationen Diffusionskoeffizienten von etwa $10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Für Calciumkationen in CSZ errechnet sich ein Diffusionskoeffizient von etwa $8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. In YSZ kann für Yttriumkationen ein Wert von $5 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und für Lutetiumkationen ein Wert von $1 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden. Für andere Seltenerd-kationen findet man erhält man vergleichbare Werte.

Bei einem Diffusionskoeffizienten von $10^{-22} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erhält man nach einer ununterbrochenen Auslagerung für einen Monat bei 800°C Diffusionslängen⁵ im Bereich von 0,1 nm. Die höchste Messtemperatur, bei der die experimentellen Untersuchungen in den Abschnitten 4.4, 4.5 und 4.6 durchgeführt wurden, lag noch 100°C darunter. Bei den dort vorgestellten Systemen CSZ/ Al_2O_3 , YSZ/ Y_2O_3 und YSZ/ Y_2O_3 wie auch bei anderen Seltenerdsequioxid/YSZ-Systemen kann man daher sicher annehmen, dass sich zwischen den Phasen der

⁵Zur Abschätzung der Diffusionslänge wurde das mittlere Verschiebungsquadrat $\Delta x_i = \sqrt{2\Delta t D_i}$ einer Spezies i verwendet.

Multischichtsysteme keine nachweisbaren bzw. die Messungen beeinträchtigenden Interdiffusionszonen ausbilden können.

4.7.2 Ionische Leitfähigkeit

Die ionische Gesamtleitfähigkeit eines Multischicht- oder Dünnschichtsystems setzt sich entsprechend Gleichung (4.11) als Parallelschaltung aus den Leitungspfaden durch das Volumen und entlang der Phasengrenzen und Grenzflächen zusammen. Ausgehend von dem im Abschnitt 2.3 aufgestellten Modell zum Einfluss der Grenzflächenstruktur sollte die Ionenleitfähigkeit σ_{int} der grenzflächennahen Region in einem Ionenleiter zum einen mit zunehmender dilativer Verspannung und zum anderen mit zunehmender Dichte $1/D$ von Fehlpassungsversetzungen ansteigen. In beiden Fällen ist dies gleichwertig mit einer zunehmend positiven Fehlpassung der isolierenden Phase gegenüber der ionenleitenden Phase.

Dünnschichtsysteme mit stabilisiertem Zirkoniumdioxid als ionenleitende Phase

In den in dieser Arbeit untersuchten hochdotierten Systemen CSZ und YSZ hängt die Konzentration $c_{\text{V}_\text{O}^\bullet}$ der beweglichen Sauerstoffleerstellen nur noch vernachlässigbar vom Druck ab. Entsprechend Gleichung (2.83) erhält man dann für die Änderung der Grenzflächenleitfähigkeit σ_{int} der Oxidionen vom isostatischen Druck p :

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma_{\text{int}}}{\partial p} \right)_T \approx - \frac{\Delta V_{\text{m}, \text{V}_\text{O}^\bullet}}{RT} \quad (4.14)$$

In dem Ausdruck taucht nur noch das Migrationsvolumen $\Delta V_{\text{m}, \text{V}_\text{O}^\bullet}$ der Sauerstoffleerstellen auf. Wenn im Falle einer kohärenten Grenzfläche die Fehlpassung f_{ZrO_2} vollständig durch Dehnungen kompensiert wird oder die Dehnungen linear mit der Fehlpassung ansteigen, kann der isostatische Druck p in der Grenzfläche über Gleichung (2.104) mit der Fehlpassung $f_{\text{ZrO}_2/\text{Isolator}}$ verknüpft werden. Es ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Grenzflächenleitfähigkeit σ_{int} vom Migrationsvolumen und von der Fehlpassung:

$$\ln \sigma_{\text{int}} - \ln \sigma_{\text{vol}} \sim \Delta V_{\text{m}, \text{V}_\text{O}^\bullet} f_{\text{ZrO}_2/\text{Isolator}} \quad (4.15)$$

Im Falle einer semikohärenten Grenzfläche mit regelmäßigem Versetzungsnetzwerk sollte die Grenzflächenleitfähigkeit mit zunehmender Dichte $1/D$ der Fehlpassungsversetzungen, d.h. von schnellen Leitungspfaden ansteigen. Die Versetzungsdichte $1/D$ nimmt linear mit der Fehlpassung $f_{\text{ZrO}_2/\text{Isolator}}$ zu. Man erhält eine lineare Abhängigkeit der Grenzflächenleitfähigkeit σ_{int} von $f_{\text{ZrO}_2/\text{Isolator}}$:

$$\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}} \sim \frac{1}{D} \quad \text{oder} \quad \sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}} \sim f_{\text{ZrO}_2/\text{Isolator}} \quad (4.16)$$

In Tabelle 4.12 sind die Ergebnisse der vorliegenden Studien an den Multischichtsystemen YSZ/Lu₂O₃, YSZ/Y₂O₃ und CSZ/Al₂O₃ sowie die Ergebnisse der Studien von Kosacki et al. [40, 44] und Karthikeyan et al. [48] an einzelnen YSZ-Schichten auf MgO-Substraten zusammengefasst.

In der Reihe $\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{YSZ}/\text{MgO} - \text{CSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nimmt die Steigerung der Gesamtleitfähigkeit $\sigma_{\text{tot}}/\sigma_{\text{vol}}$ von einem Faktor 1,4 bis zu einem Faktor 60 zu. Hierbei wird die Leitfähigkeit von Volumenproben mit der von Proben mit Schichtdicken zwischen 20 bis 40 nm verglichen. Im System $\text{CSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit großer Fehlpassung und inkohärenten Phasengrenzen findet man mit zunehmender Phasengrenzdicke einen um eine Größenordnung stärkeren Effekt auf die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} als im System $\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3$ mit kleiner Fehlpassung und semikohärenten Phasengrenzen.

In der Reihe $\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YSZ}/\text{MgO}$ nimmt der aus Auftragungen der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} gegen die Phasengrenzdicke $1/d$ bzw. Schichtdicke d gewonnene Grenzflächenleitwert $\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$ um etwa zwei Größenordnungen zu. Die Systeme mit großer Fehlpassung und einer inkohärenten Phasengrenze bzw. mit einer großen Versetzungsdichte zeigen die größten Grenzflächenleitwerte $\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$.

Das System YSZ/MgO ordnet sich beim Vergleich der Grenzflächenleitwerte $\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$ und der Steigerung der Gesamtleitfähigkeiten $\sigma_{\text{tot}}/\sigma_{\text{vol}}$ entsprechend der vorliegenden relativ großen Fehlpassung und hohen Versetzungsdichte in der Nähe des Systems $\text{CSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit inkohärenten Grenzflächen ein. Die Ergebnisse der von Kosacki et al. und Karthikeyan et al. durchgeführten Untersuchungen können allerdings nur unter Vorbehalt mit den Ergebnissen verglichen werden, die an den Multischichtsystemen gewonnen wurden. Die einzelne YSZ -Schicht in den untersuchten Proben hat neben einer YSZ/MgO -Grenzfläche noch eine freie Oberfläche zum umgebenden Gasraum. In den hier untersuchten Multischichtsystemen liegen hingegen nur gleichartige $\text{YSZ}/\text{SE}_2\text{O}_3$ -Grenzflächen vor. Wie in Abschnitt 2.3 bereits ausgeführt, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Oberflächenleitfähigkeit einer freien YSZ -Oberfläche gleich oder vielleicht sogar größer ist als die Phasengrenzleitfähigkeit der YSZ/MgO -Grenzfläche. In den beiden Artikeln wird aber die freie YSZ -Oberfläche nicht als ein weiterer Leitungspfad in der Diskussion berücksichtigt. Alle an diesem System erhaltenen Messwerte enthalten daher Anteile aus Phasengrenz- und Oberflächentransport.

Im dem von Kosacki et al. untersuchten System YSZ/MgO findet man in einer Auftragung der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} gegen die Phasengrenzdicke $1/d$ für Schichtdicken unterhalb 58 nm zunehmend Abweichungen von dem entsprechend Gleichung (4.3) oder (4.10) erwarteten linearen Zusammenhang. Unterhalb dieser Schichtdicke nimmt die Gesamtleitfähigkeit überproportional zu. Die Ausdehnung δ des grenzflächennahen Bereichs mit erhöhter Leitfähigkeit ist sicher deutlich kleiner als 58 nm. Eine Abweichung vom linearen Zusammenhang deutet zum einen darauf hin, dass das System nicht als Parallelschaltung von zwei unabhängigen Leitungspfaden angesehen werden kann. Es muss Perkolationssphänomene zwischen den gut leitenden Bereichen und dem schlechter leitenden Volumen geben. Diese Deutung wird von Kosacki et al. diskutiert [40, 44]. Zum anderen können derartige Abweichungen auch durch messtechnische Probleme aufgrund der großen Probenwiderstände bei den sehr dünnen Schichten von bis zu 100 M Ω verursacht werden. Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels diskutiert, nähert sich der elektrische Widerstand einer einzelnen leitenden Schicht in diesem Dickenbereich damit den Innenwiderständen der meisten Impedanzbrücken und Digitalmultimeter an.

Aus den Werten für den Grenzflächenleitwert $\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$ und den relativen Steigerungen $\sigma_{\text{tot}}/\sigma_{\text{vol}}$ der Gesamtleitfähigkeit kann man schließen, dass auch die in beiden Messgrößen enthaltene Grenzflächenleitfähigkeit σ_{int} in den Systemen YSZ/MgO und YSZ/Al₂O₃ mit semikohärenter Phasengrenze und großer Fehlpassung oder inkohärenter Phasengrenze deutlich größer ist als in dem System YSZ/Y₂O₃ mit semikohärenter Phasengrenze und kleiner Fehlpassung. Eine Unsicherheit besteht allerdings in der Berücksichtigung der Ausdehnung δ der Zone mit erhöhter Leitfähigkeit. Für die Multischichtsysteme CSZ/Al₂O₃ und YSZ/Y₂O₃ kann aus dem linearen Ansteigen der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} mit der Grenzflächendichte $1/d$ geschätzt werden, dass diese Zone sicher kleiner als 39 nm bzw. 24 nm sein muss. Das von Kosacki et al. beschriebene Verhalten des Einzelschichtsystems YSZ/MgO ist für sehr dünne Schichten aus den oben beschriebenen Gründen mit Vorsicht zu behandeln. Nur für das System CSZ/Al₂O₃ kann in den TEM-Untersuchungen eine strukturell gestörte (diffuse) Übergangszone von ca. 1 nm Ausdehnung zwischen den Phasen identifiziert werden. Dies berücksichtigt aber nicht elastische Spannungsfelder, die möglicherweise in der Nähe Grenzfläche auftreten und aus den vorliegenden HRTEM-Aufnahmen nicht ermittelt werden können.

Die Beobachtungen sind in qualitativer Übereinstimmung mit dem vorgestellten Modell und den Beziehungen in Gleichung (4.15) und (4.16). Weitergehende, quantitative Aussagen zum Zusammenhang der Fehlpassung, der elastischen Spannungen oder der Versetzungsdichte mit dem Grenzflächenleitwert oder der Grenzflächenleitfähigkeit sind aufgrund der sehr begrenzten Zahl an Messdaten noch nicht möglich.

Dünnschichtsysteme mit anderen ionenleitenden Phasen

Die Beobachtungen zur Steigerung der Gesamtleitfähigkeit stimmen qualitativ mit den Ergebnissen aus experimentellen Arbeiten an Dünnschicht- und Multischichtsystemen mit anderen ionenleitenden Phasen überein. Azad et al. findet an Multischichten aus Gd₂O₃-dotierten CeO₂ und ZrO₂ bei einer Temperatur von 377 °C (650 K) für Proben mit einer Schichtdicke von 16 nm eine Erhöhung der Oxidionenleitfähigkeit um etwa den Faktor 9 gegenüber der Volumenleitfähigkeit [42].

Bis zu dieser Schichtdicke nimmt die Leitfähigkeit linear mit der Phasengrenzdicke bzw. der reziproken Schichtdicke zu. Wie bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen YSZ/Y₂O₃ und CSZ/Al₂O₃ verhalten sich die Gd₂O₃-dotierten CeO₂/ZrO₂-Multischichten als Parallelschaltung zweier unabhängiger Leitungspfade durch das Volumen und entlang der Phasengrenzen. Für dünnere Schichten (< 16 nm) nimmt die Leitfähigkeit allerdings wieder ab. Die CeO₂/ZrO₂-Phasengrenzen sind semikohärent. Es liegt ein regelmäßiges Netzwerk von Fehlpassungsversetzungen vor mit einem durchschnittlichen Abstand von 7 nm, d.h. die Versetzungsdichte beträgt $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Formal würde sich dieses System entsprechend dem Leitfähigkeitseffekt und der Versetzungsdichte zwischen YSZ/Y₂O₃ und YSZ/MgO einordnen.

Shin-ichi et al. finden an β -LiAlSiO₄-Dünnschichten, die auf Quarzglassubstraten präpariert worden, ebenfalls eine lineare Abhängigkeit zwischen der Li⁺-Gesamtleitfähigkeit und der reziproken Schichtdicke [41]. Bei einer Temperatur

von 527 °C (800 K) erhöht sich für Proben mit einer Schichtdicke von 7,5 nm die Li^+ -Gesamtleitfähigkeit im Vergleich zur Leitfähigkeit von Volumenproben um etwa einen Faktor 100.

4.7.3 Aktivierungsenergie

Die Gesamtaktivierungsenergie $E_{a,\text{tot}}$ für den ionischen Transport in einem Multischichtsystem ist ein gewichtetes Mittel aus den Aktivierungsenergien der vorliegenden Leitungspfade, d.h. im einfachsten Fall aus $E_{a,\text{vol}}$ für den Transport durch das Volumen und aus $E_{a,\text{int}}$ für den Transport durch phasengrenznahe Bereiche mit erhöhter Leitfähigkeit:

$$E_{a,\text{tot}} = f(E_{a,\text{int}}, E_{a,\text{vol}}) \quad (4.17)$$

Sofern Transport entlang von Korngrenzen in der ionenleitenden Phase eine Rolle spielt, erweitert sich das Mittel um die Aktivierungsenergie $E_{a,\text{gb}}$ für den Korngrenztransport. Mit zunehmender Phasengrenzdicke $1/d$ sollte sich die gemessene Aktivierungsenergie E_a immer weiter der Aktivierungsenergie $E_{a,\text{int}}$ für den dann dominierenden Transport durch den phasengrenznahen Bereich annähern.

Ausgehend von dem im Abschnitt 2.3 aufgestellten Modell zum Einfluss der Grenzflächenstruktur sollte die Aktivierungsenergie $E_{a,\text{int}}$ der grenzflächennahen Region in der ionenleitenden Phase zum einen mit dilativer Verspannung und mit zunehmender Dichte $1/D$ von Fehlpassungsversetzungen in der Grenzfläche abnehmen, also mit zunehmender positiver Fehlpassung.

Dünnschichtsysteme mit stabilisiertem Zirkoniumdioxid als ionenleitender Phase

Wenn die Änderung $(\partial \Delta V_{\text{m},\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} / \partial T)_p$ des Migrationsvolumens der Sauerstoff-leerstellen mit der Temperatur im YSZ und CSZ klein ist, kann die Druckabhängigkeit $(\partial \Delta H_{\text{m},\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} / \partial p)_T$ der Migrationsenthalpie und damit auch die Druckabhängigkeit $(\partial E_a / \partial p)_T$ der Aktivierungsenergie entsprechend Gleichung (2.115) in erster Näherung gleich dem Migrationsvolumen $\Delta V_{\text{m},\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$ gesetzt werden. In Festkörpern ist $(\partial \Delta V_{\text{m},\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} / \partial T)_p$ im allgemeinen klein, wenn in dem Temperaturintervall keine Änderung des Transportmechanismus stattfindet:

$$\left(\frac{\partial E_a}{\partial p} \right)_T \approx \Delta V_{\text{m},\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} \quad (4.18)$$

Wenn im Falle einer kohärenten Grenzfläche die Fehlpassung $f_{\text{ZrO}_2/\text{Isolator}}$ vollständig durch Dehnungen kompensiert wird und die Dehnungen linear mit der Fehlpassung ansteigen, kann der isostatische Druck p in der Grenzfläche über Gleichung (2.104) mit der Fehlpassung $f_{\text{ZrO}_2/\text{Isolator}}$ verknüpft werden. Damit ergibt sich entsprechend der Gleichungen (2.118) und (2.119) eine lineare Abhängigkeit der Grenzflächenaktivierungsenergie $E_{a,\text{int}}$ von der Fehlpassung und dem Migrationsvolumen:

$$E_{a,\text{int}} - E_{a,\text{vol}} \sim \Delta V_{\text{m},\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} f_{\text{ZrO}_2/\text{Isolator}} \quad (4.19)$$

In einer semikohärenten Grenzfläche sollte sich mit zunehmender Dichte $1/D$ von Fehlpassungsversetzungen die Grenzflächenaktivierungsenergie $E_{a,\text{int}}$ der

Substrat/ Multischichtsystem	Grenzfläche	Fehlpassung $f_{\text{ZrO}_2/\text{Isolator}}$	Versetzungs- dichte	Messtem- peratur	$\sigma_{\text{rot}}/\sigma_{\text{vol}}$	$\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})/S$	$(E_{\text{a,tot}} - E_{\text{a,vol}})/\text{eV}$
(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Lu}_2\text{O}_3/[\text{YSZ}/\text{Lu}_2\text{O}_3] \times n$	semikohärent	1,02% (2:1)	nur einzelne Versetzungen				$\sim \mathbf{0}$ (27 nm)
(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/[\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3] \times n$	semikohärent	3,09% (2:1)	kein regelmäßiges Netzwerk, $< 1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$	561 °C	1,4 (24 nm)	$6,86 \cdot 10^{-11}$	-0,14 (24 nm)
(001) MgO/YSZ	semikohärent	-18,01 % (1:1) 2,49 % (5:4) -1,61 % (6:5)	regelmäßiges Netzwerk, $9,1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$	550 °C	37 (17 nm) 10 (29 nm) 4,6 (58 nm)	$2,53 \cdot 10^{-8}$ (29 nm) $7,02 \cdot 10^{-9}$ (58 nm)	-0,53 (17 nm)
(22 $\bar{4}$ 3) $\text{Al}_2\text{O}_3/[\text{CSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3] \times n$	inkohärent	?	?	575 °C	60 (39 nm)	$1,32 \cdot 10^{-9}$	-0,5 bzw. -0,8* (51 nm)

Tabelle 4.12: Einfluss der zunehmenden Grenzflächendichte auf die Leitfähigkeit und die Aktivierungsenergie in verschiedenen Multischichtsystemen mit kubisch stabilisiertem ZrO_2 als ionenleitender Phase. Die Fehlpassung ist unter Berücksichtigung des in Klammern angegebenen kommensurablen Verhältnisses berechnet (stab. ZrO_2 : isol. Oxid). Die relative Steigerung der Gesamtleitfähigkeit $\sigma_{\text{rot}}/\sigma_{\text{vol}}$ und die auf die Volumenaktivierungsenergie bezogene Änderung der Aktivierungsenergie $E_{\text{a,tot}} - E_{\text{a,vol}}$ sind jeweils für die in Klammern angegebene Schichtdicke berechnet. Der relative Grenzflächenleitwert $\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$ ist, wenn in Klammern eine Schichtdicke angegeben ist, nur mit den Messungen bis zu dieser minimalen Dicke berechnet.

* Aktivierungsenergie aus der Arrhenius-Auftragung der Grenzflächenleitwerte $\delta\sigma_{\text{rot}}$.

Aktivierungsenergie für den Transport in Versetzungslinien annähern, da ein immer größerer Anteil des grenzflächennahen Transports über Versetzungslinien abläuft. Aufgrund der niedrigeren atomaren Packungsdichte in dem dilatativ verspannten Bereich einer Versetzung ist diese niedriger als die Volumenaktivierungsenergie $E_{a,\text{vol}}$ (Abschnitt 2.3.2).

In Tabelle 4.12 sind die Ergebnisse zur Änderung $E_{a,\text{tot}} - E_{a,\text{vol}}$ der Aktivierungsenergie zusammengefasst. In der Reihe YSZ/Lu₂O₃ – YSZ/Y₂O₃ – YSZ/MgO – CSZ/Al₂O₃ verringert sich die Abnahme $E_{a,\text{tot}} - E_{a,\text{vol}}$ der in den Multischichtsystemen gemessenen Aktivierungsenergie relativ zur Volumenaktivierungsenergie stetig. Im System CSZ/Al₂O₃ mit großer Fehlpassung und inkohärenten Phasengrenzen findet man bis einer Schichtdicke von 51 nm eine Absenkung der Aktivierungsenergie gegenüber dem Volumen von 0,5 eV. In dem System YSZ/Lu₂O₃ mit kleiner Fehlpassung und semikohärenten Phasengrenzen ist die gemessene Aktivierungsenergie für Schichtdicken bis 27 nm nahezu gleich dem Volumenwert.

Das von Kosacki et al. und Karthikeyan et al. [40,44,48] untersuchte System YSZ/Mg reiht sich mit der dort gemessenen Absenkung der Aktivierungsenergie von 0,5 eV für 17 nm dicke YSZ-Schichten zwischen YSZ/Y₂O₃ und CSZ/Al₂O₃ ein. Es muss hier berücksichtigt werden, dass für das System CSZ/Al₂O₃ die gleiche Absenkung bereits für mehr als doppelt so dicke Schichten erreicht wird.

Die Interpretation der Messdaten aus der Arbeit von Kosacki et al. ist allerdings aus den bereits in dem vorangehenden Abschnitt erwähnten Gründen nicht eindeutig, da die untersuchten YSZ-Einzelschichten neben der Phasengrenze YSZ/MgO auch noch eine freie Oberfläche zum Gasraum haben. Der gemessene Leitfähigkeits- bzw. Aktivierungsenergieeffekt kann sehr wahrscheinlich nicht allein Leitungsprozessen entlang der YSZ/MgO-Phasengrenze zugeschrieben werden, sondern ist ein Mittel aus der gesuchten Grenzflächenaktivierungsenergie $E_{a,\text{int}}$ der YSZ/MgO-Phasengrenze und der freien YSZ-Oberfläche. Darüberhinaus sind wie bereits erwähnt für derartige Einzelschichtproben mit sehr kleinen Schichtdicken im Nanometerbereich große messtechnische Schwierigkeiten und Einschränkungen der Messgenauigkeit zu erwarten.

Die in den Systemen relativ zur Volumenaktivierungsenergie beobachteten Erniedrigungen $E_{a,\text{tot}} - E_{a,\text{vol}}$ der gemessenen Aktivierungsenergie lassen darauf schließen, dass auch die Grenzflächenaktivierungsenergie $E_{a,\text{int}}$ in der Reihe YSZ/Lu₂O₃ – YSZ/Y₂O₃ – YSZ/MgO – CSZ/Al₂O₃ mit zunehmender Fehlpassung bzw. zunehmender Versetzungsdichte immer weiter abnehmen muss. Diese Beobachtung ist ebenfalls in qualitativer Übereinstimmung mit dem vorgestellten Modell und der Beziehung in Gleichung (4.19). Der starke Anstieg der mittleren Leitfähigkeit σ_{tot} der YSZ- und CSZ-Schichten, insbesondere in den Systemen YSZ/MgO und CSZ/Al₂O₃, ist daher einer hohen Oxidionenmobilität in den Grenzflächen zuzuschreiben, aufgrund einer Abnahme der mittleren Aktivierungsenergie $E_{a,\text{tot}}$. Die Abnahme der mittleren Aktivierungsenergie $E_{a,\text{tot}}$ in der Phasengrenze kann durch kohärente elastische Spannungsfelder oder durch die Anwesenheit von Fehlpassungsversetzungen verursacht werden. Raumladungseffekte können sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Kosacki et al. erklären die in den System YSZ/MgO gemessene erhöhte Oxidionenleitfähigkeit auch mit einer deutlich erniedrigten Aktivierungsenergie für den ionischen Transport in der Grenzfläche.

Weitergehende, quantitative Aussagen zum Zusammenhang der Fehlpassung oder der Versetzungsdichte mit der gemessenen Absenkung $E_{a,tot} - E_{a,vol}$ der Aktivierungsenergie sind aufgrund der begrenzten Zahl an Messdaten nicht möglich. Letzteres würde zeigen, ob überwiegend kohärente elastische Spannungen oder Versetzungsnetzwerke für den Leitfähigkeitseffekt verantwortlich sind, d.h. es würde eine detaillierte Aussage über den Leitungsmechanismus ermöglichen.

Dünnschichtsysteme mit anderen ionenleitenden Phasen

Die Beobachtungen zur Verringerung der mittleren Aktivierungsenergie stimmen qualitativ mit den Ergebnissen aus experimentellen Arbeiten an anderen Dünnschichtsystemen überein. Azad et al. findet an Multischichten aus Gd_2O_3 -dotierten CeO_2 und ZrO_2 bei einer Temperatur von 377 °C (650 K) eine Aktivierungsenergie von etwa 0,95 eV für die Sauerstoffionenleitung in Proben mit einer Schichtdicke von 16 nm [42].

In der Studie wird für die Aktivierungsenergie des CGO-Volumenmaterials ein Wert von 1,11 eV gemessen. Literaturwerte für die Aktivierungsenergie von Gd_2O_3 -dotierten ZrO_2 werden nicht angegeben. Wenn für Gd_2O_3 -dotiertes ZrO_2 eine ähnliche Aktivierungsenergie wie für YSZ angenommen wird, findet man in diesem Multischichtsystem für beide ionenleitende Phasen eine durchschnittliche Abnahme der Aktivierungsenergie von etwa 0,16 eV. Auch bezüglich der Absenkung der Aktivierungsenergie würde sich dieses System formal wieder zwischen YSZ/ Y_2O_3 und YSZ/MgO einordnen.

Shin-ichi et al. finden an β -LiAlSiO₄-Dünnschichten mit einer Schichtdicke von 7,5 nm auf Quarzglassubstraten bei Temperaturen unterhalb von 700 °C eine Absenkung der Aktivierungsenergie für den Li^+ -Transport gegenüber Volumenproben um 0,15 eV [41]. Oberhalb von 700 °C beträgt die Absenkung der Aktivierungsenergie sogar 0,32 eV.

4.7.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit untersuchten und auf stabilisiertem Zirkoniumdioxid basierenden Ionenleiter/Isolator-Multischichtsysteme, YSZ/ Lu_2O_3 , YSZ/ Y_2O_3 und CSZ/ Al_2O_3 , lassen sich entsprechend ihrer Leitfähigkeitseigenschaften und Aktivierungsenergien in eine Reihe einordnen. Zwischen Grenzflächenleitfähigkeit σ_{int} und -aktivierungsenergie $E_{a,int}$ auf der einen Seite und der Gitterfehlpassung als Parameter auf der anderen Seite lassen sich zueinander konsistente, qualitative Zusammenhänge finden. Die gefundene Korrelation der Grenzflächentransporteigenschaften entspricht dem in Abschnitt 2.3 entwickelten einfachen Modell.

Das von Kosacki et al. und Karthikeyan et al. untersuchte Dünnschichtsystem YSZ/MgO reiht sich mit seiner Gitterfehlpassung in die untersuchten Systeme sehr gut ein und unterstützt die hier gegebene Interpretation der Messergebnisse hinsichtlich des Modells. In Abbildung 4.37 sind alle hier diskutierten Dünn- und Multischichtsysteme YSZ/ Lu_2O_3 , YSZ/ Y_2O_3 , YSZ/MgO und CSZ/ Al_2O_3 zusammengefasst, als Funktion des Gitterfehlpassungsparameter eingeordnet und den Grundaussagen des Modells aus Abschnitt 2.3 gegenübergestellt.

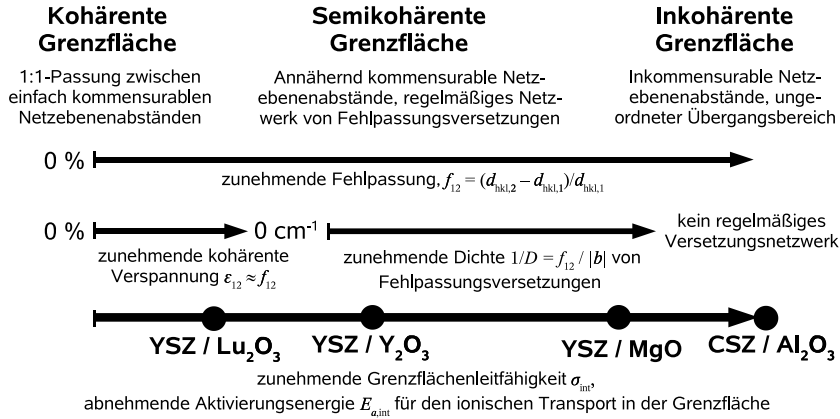


Abbildung 4.37: Einordnung der in dieser Arbeit untersuchten Modellsysteme YSZ/Lu₂O₃, YSZ/Y₂O₃, CSZ/Al₂O₃ und des von Kosacki et al. untersuchten Systems YSZ/MgO in das in Abschnitt 2.3.2 entworfene qualitative Modell zur Korrelation zwischen Grenzflächentransporteigenschaften und Grenzflächenstruktur.

In der Literatur findet man in Dünnschichtsystemen mit nicht auf stabilisiertem Zirkoniumdioxid basierenden ionenleitenden Phasen vergleichbare Effekte, die aber aufgrund der unterschiedlichen Strukturen und mobilen Ionen nicht in die Reihe entsprechend Abbildung 4.37 eingeordnet werden können.

Mit den vorhandenen eigenen Messdaten und den Messdaten aus der Literatur für Systeme lassen sich nur die qualitativen Zusammenhänge zwischen Gitterfehlpassung und Grenzflächentransporteigenschaften bestätigen. Um einen quantitativen funktionalen Zusammenhang zwischen den Fehlpassungsparametern und der Grenzflächenleitfähigkeit σ_{int} und -aktivierungsenergie $E_{\text{a,int}}$ zu ermitteln, sind weitere Untersuchungen an Systemen mit Fehlpassungen notwendig, die das vorhandene Parameterfeld ergänzen.

Als weitere Modellsysteme kommen die bereits in Abschnitt 4.7.1 diskutierten Seltenerdsequioxid/YSZ-Multischichten wie Tm₂O₃/YSZ, Er₂O₃/YSZ, Ho₂O₃/YSZ, Dy₂O₃/YSZ oder Tb₂O₃/YSZ in Betracht. Die Auswertung eines derartigen funktionalen Zusammenhangs zwischen Grenzflächentransporteigenschaften und der Gitterfehlpassung könnte weitere Hinweise auf mögliche strukturellen Einflussgrößen liefern, bzw. könnte das hier aufgestellte Modell weiter bestätigen. Aus dem Modell sollte sich für kohärent verspannte Systeme ein logarithmischer und für semikohärente Systeme ein linearer Zusammenhang ergeben.

Aus den schichtdickenabhängigen Leitfähigkeitsmessungen an den Systemen YSZ/Y₂O₃ und CSZ/Al₂O₃ kann abgeschätzt werden, dass die Ausdehnung δ der hochleitenden grenzflächennahen Zone im stabilisierten ZrO₂ sehr wahrscheinlich kleiner als 20 nm ist. Es ist anzunehmen, dass sich der Einfluss der kohärenten elastischen Verspannung, der Fehlpassungsversetzungen und anderer struktureller Störungen sich innerhalb dieses Bereichs beschränken.

Weitere Messungen an Multischichten mit Einzelschichtdicken bis hinab unterhalb von 10 nm könnten die Ausdehnung δ des Leitungsbereiches genauer

festlegen. Darüberhinaus kann geklärt werden, ob es in den Systemen dann zu nichtlinearen Effekten kommt. Es ist zum einen denkbar, dass derartige nichtlineare Effekte durch die Überlappung der elastischen Spannungsfelder verursacht werden, welche von den fehlgepassten Grenzflächen ausgehen. Dies kann zur Folge haben, dass ab einer bestimmten Schichtdicke eine von der Fluoritstruktur abweichende polymorphe Form des ZrO_2 stabilisiert wird, so dass sich die Leitfähigkeit σ_{tot} unstetig ändert. Zum anderen ist es möglich, dass abhängig von den Oberflächenenergien der Grenzflächen erst ab einer bestimmten Mindestschichtdicke eine zusammenhängende Schicht entsteht. Dies würde bei formal dünneren Schichten zu Perkulationsphänomenen führen.

Wenn das auf kohärent verspannte Grenzflächenregionen und Versetzungsnetzwerken basierende Modell gilt, kann man in ionischen Systemen den maximalen strukturellen Effekt auf die Aktivierungsenergie des Grenzflächentransports abschätzen. Für größere Fehlpassungen ist mit der Ausbildung einer semikohärenten Grenzfläche zu rechnen. Es ist anzunehmen, dass der Phasengrenztransport dann hauptsächlich entlang von Versetzungslinien stattfindet ("pipe diffusion"). Mit zunehmender Dichte des Versetzungsnetzwerkes sollte sich, analog den Ergebnissen für Korngrenzen in Metallen, die Aktivierungsenergie für den Phasengrenztransport der Aktivierungsenergie für den Transport entlang von Versetzungslinien annähern.

Kapitel 5

Festkörperreaktionen in externen elektrischen Feldern

Massetransport von den Eduktphasen zum Reaktionsort ist Voraussetzung jeder heterogenen Festkörperreaktion, in der die Eduktphasen durch die entstehende Produktphase räumlich getrennt werden. Der Massetransport findet notwendigerweise in der Volumenphase statt. Korn- und Phasengrenzen stellen hier aufgrund der in Kapitel 2 diskutierten Effekte in der Regel schnelle Transportpfade dar, die im Falle einer transportkontrollierten Kinetik die Reaktionsgeschwindigkeit lokal stark beeinflussen können. Die inneren Grenzflächen zeigen Transporteigenschaften, die von der Grenzflächenstruktur und damit auch von der Orientierung der aneinander grenzenden Kristallite oder Phasen abhängen sollten. Die weitere Entwicklung der Morphologie der Produktphasen wird so auch von der ursprünglichen Korngrenzstruktur beeinflusst.

5.1 Degradationsprozesse in mikro- und nanoskaligen Strukturen

In miniaturisierten Systemen sind aufgrund der kurzen Diffusionswege auch bei niedrigeren Temperaturen Festkörperreaktionen zu berücksichtigen, die in makroskopischen Strukturen erst bei hohen Temperaturen von Bedeutung sind. Im Falle von Dielektrika, Ferroelektrika, Isolatoren oder den gemischtleitenden Kathodenmaterialien von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) werden diese Grenzflächen zum Teil sehr großen elektrischen Feldern ausgesetzt.

Ein äußeres elektrisches Feld beschleunigt den reaktiven Massetransport noch zusätzlich. In derartigen Systemen ist damit zu rechnen, dass der für den Ablauf einer heterogenen Festkörperreaktion notwendige Stofftransport bevorzugt an den schnell leitenden äußeren und inneren Grenzflächen abläuft.

Über die Wirkung elektrischer Felder auf mikroskalige Festkörperreaktionen und damit allgemein zur Stabilität von Mikrostrukturen unter derartigen Einsatzbedingungen findet man bislang nur wenige formale [93,250] und experimen-

telles Arbeiten [212, 251–261]. Die ersten Untersuchungen zeigen wie erwartet, dass die Korngrenzstruktur der Edukt- und Produktphasen in einer feldgetriebenen Festkörperreaktionen aufgrund der von den Volumenphasen abweichenden Transporteigenschaften in weit höheren Maße die Morphologieausbildung der Reaktionsfronten bestimmen als in den Referenzreaktionen ohne externes elektrisches Feld.

5.2 Das System $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$

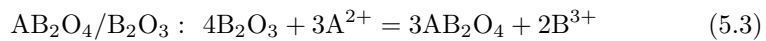
5.2.1 Lineare Transporttheorie — Feldgetriebene Spinellbildung

Die Reaktion zwischen MgO und In_2O_3 wird hier als einfaches Modellsystem für eine heterogene Festkörperreaktion mit einer Produktphase betrachtet. Ab einer Temperatur, die einen hinreichenden diffusiven Stofftransport in Festkörpern zulässt, kann ein zweiwertiges Oxid AO mit einem dreiwertigen Oxid B_2O_3 zu einem Spinell AB_2O_4 reagieren:



A^{2+} repräsentiert im weiteren ein zweiwertiges Kation und B^{3+} ein dreiwertiges Kation. Im Falle einer heterogenen Festkörperreaktion beginnt die Nukleation der Produktphase AB_2O_4 in der Phasengrenze zwischen den beiden Ausgangsmaterialien [93, 262]. Die wachsende Produktphase trennt im weiteren Verlauf die Ausgangsmaterialien.

Für die weitere Behandlung wird angenommen, dass Sauerstoff keinen Zugang zu den Phasengrenzen $\text{AO}/\text{AB}_2\text{O}_4$ und $\text{AB}_2\text{O}_4/\text{B}_2\text{O}_3$ hat. Die Mobilität der Oxidationen O^{2-} soll gegenüber der Kationenmobilität vernachlässigt werden. Wie in Abbildung 5.1 a) dargestellt, kann die Produktschichtbildung und deren weiteres Wachstum daher nur ablaufen, wenn beide Kationen A^{2+} und B^{3+} innerhalb der Produktschicht AB_2O_4 eine ausreichende Mobilität besitzen, um von dem einen Ausgangsmaterial zum anderen zu gelangen. Die Gesamtreaktion in Gleichung (5.1) teilt sich daher in zwei an den Phasengrenzen $\text{AO}/\text{AB}_2\text{O}_4$ und $\text{AB}_2\text{O}_4/\text{B}_2\text{O}_3$ ablaufende Teilreaktionen auf:



Ladungstransport in einem mehrschichtigen Reaktionssystem

Im Rahmen der linearen Transporttheorie bzw. der linearen irreversiblen Thermodynamik kann ein einfaches Modell für die Produktschichtbildung in einem äußeren elektrischen Feld erstellt werden [93, 250, 257–259]. Wenn ein elektrischer Strom \vec{i}_{tot} (Stromdichte) durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes durch eine derartige Schichtfolge $\text{AO}/\text{AB}_2\text{O}_4/\text{B}_2\text{O}_3$ fließt, so kann die Ladung durch Kationen (\vec{i}_{ion}) und für den Fall, dass halbleitende Phasen vorliegen, durch freibewegliche Elektronen und Elektronenlöcher (\vec{i}_{el}) transportiert werden:

$$\vec{i}_{\text{tot}} = \vec{i}_{\text{ion}} + \vec{i}_{\text{el}} \quad (5.4)$$

Der ionische Teilstrom \vec{i}_{ion} wird im zweiwertigen Oxid AO durch A^{2+} -Kationen, im dreiwertigen Oxid B_2O_3 durch B^{3+} -Kationen und in der Produktphase AB_2O_4 über beide Kationenspezies A^{2+} und B^{3+} transportiert (Abbildung 5.1 b). Im Weiteren werden alle Größen, die sich auf das zweiwertige Oxid AO beziehen, mit einem Strich (') und alle Größen, die sich auf das dreiwertige Oxid B_2O_3 beziehen, mit zwei Strichen (') bezeichnet. Alle Größen, die sich auf die Produktphase AB_2O_4 beziehen, erhalten keine zusätzliche Bezeichnung:

$$\vec{i}_{\text{ion}} = 2F\vec{j}'_{A^{2+}} = 2F\vec{j}_{A^{2+}} + 3F\vec{j}_{B^{3+}} = 3F\vec{j}''_{B^{3+}} \quad (5.5)$$

$$\vec{i}_{\text{el}} = -F\vec{j}'_{e^-} = -F\vec{j}_{e^-} = -F\vec{j}''_{e^-} \quad (5.6)$$

Hier wird zusätzlich angenommen, dass \vec{i}_{ion} und \vec{i}_{el} im gesamten System örtlich konstant sind, d.h. es gibt keine Reduktions- oder Oxidationsreaktionen an den Phasengrenzen AO/ AB_2O_4 und AB_2O_4/B_2O_3 .

Geschwindigkeiten der einzelnen Phasengrenzen

Bei Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren in Gleichung 5.2 und 5.3 können die Bewegungen der Phasengrenzen AO/ AB_2O_4 und AB_2O_4/B_2O_3 als Funktion der Kationenflüsse ausgedrückt werden:

$$\vec{v}_{\text{AO}/AB_2O_4} = -\frac{1}{3}V_m^{\text{AB}_2\text{O}_4}(\vec{j}'_{A^{2+}} - \vec{j}_{A^{2+}}) = \frac{1}{2}V_m^{\text{AB}_2\text{O}_4}\vec{j}_{B^{3+}} \quad (5.7)$$

$$\vec{v}_{AB_2O_4/B_2O_3} = \frac{3}{2}V_m^{\text{AB}_2\text{O}_4}(\vec{j}''_{B^{3+}} - \vec{j}_{B^{3+}}) = V_m^{\text{AB}_2\text{O}_4}\vec{j}_{A^{2+}} \quad (5.8)$$

Hier sind $\vec{v}_{\text{AO}/AB_2O_4}$ und $\vec{v}_{AB_2O_4/B_2O_3}$ die Relativgeschwindigkeiten der Phasengrenzen AO/ AB_2O_4 und AB_2O_4/B_2O_3 im Bezug auf das unbewegte Anionengitter der Produktphase AB_2O_4 . Das Molvolumen der Produktphase AB_2O_4 wird mit $V_m^{\text{AB}_2\text{O}_4}$ bezeichnet. Für die Relativgeschwindigkeiten $\vec{v}'_{\text{AO}/AB_2O_4}$ und $\vec{v}'_{AB_2O_4/B_2O_3}$ der Phasengrenzen AO/ AB_2O_4 und AB_2O_4/B_2O_3 in Bezug auf das unbewegte Anionengitter der Phase AO erhält man analog:

$$\vec{v}'_{\text{AO}/AB_2O_4} = -\frac{4}{3}V_m^{\text{AO}}(\vec{j}'_{A^{2+}} - \vec{j}_{A^{2+}}) = 2V_m^{\text{AO}}\vec{j}_{B^{3+}} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} \vec{v}'_{AB_2O_4/B_2O_3} &= \vec{v}'_{\text{AO}/AB_2O_4} + (\vec{v}_{AB_2O_4/B_2O_3} - \vec{v}_{\text{AO}/AB_2O_4}) \\ &= V_m^{\text{AB}_2\text{O}_4}\vec{j}_{A^{2+}} + \frac{1}{2}(4V_m^{\text{AO}} - V_m^{\text{AB}_2\text{O}_4})\vec{j}_{B^{3+}} \end{aligned} \quad (5.10)$$

$V_m^{\text{AB}_2\text{O}_4}$ ist das Molvolumen der Phase AO. Die Dickenänderung $d(\Delta x_{AB_2O_4})/dt$ der sich bildenden Produktschicht ergibt sich damit aus der Differenz der Phasengrenzgeschwindigkeiten $\vec{v}_{\text{AO}/AB_2O_4}$ und $\vec{v}_{AB_2O_4/B_2O_3}$ in Gleichung (5.7) und (5.8)¹. Zur Vereinfachung wird das System nur eindimensional betrachtet, \vec{e}_x ist der Einheitsvektor in x -Richtung:

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta x_{AB_2O_4})}{dt} &= (\vec{v}_{AB_2O_4/B_2O_3} - \vec{v}_{\text{AO}/AB_2O_4}) \cdot \vec{e}_x \\ &= V_m^{\text{AB}_2\text{O}_4}(\vec{j}_{A^{2+}} - \frac{1}{2}\vec{j}_{B^{3+}}) \cdot \vec{e}_x \end{aligned} \quad (5.11)$$

¹Entsprechend auch aus der Differenz $\vec{v}'_{AB_2O_4/B_2O_3} - \vec{v}'_{\text{AO}/AB_2O_4}$ aus Gleichung (5.9) und (5.10)

Für die weiteren Betrachtungen wird zur Vereinfachung angenommen, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten und damit die Phasengrenzgeschwindigkeiten ausschließlich transportkontrolliert sind. Die Kinetik wird nur von den Kationenflüssen zum und vom Reaktionsort weg bestimmt. Im Falle sehr dünner Produktschichten $\Delta x_{AB_2O_4}$ muss in der Regel mit einer Phasendurchtrittskinetik gerechnet werden.

Kationenflüsse und Komponentenpotentiale

Zur Berechnung der Dickenänderung $d(\Delta x_{AB_2O_4})/dt$ der Produktschicht müssen die Kationenflüsse $\vec{j}_{A^{2+}}$ und $\vec{j}_{B^{3+}}$ in der Produktschicht mit bekannten Größen ausgedrückt werden (Stromdichten und freie Reaktionsenthalpien). Für die Kationenflüsse in der Produktphase werden zunächst lineare Flußgleichungen aufgestellt²:

$$\vec{j}_{A^{2+}} = -\frac{\sigma_{A^{2+}}}{(2F)^2} \nabla \tilde{\mu}_{A^{2+}} \quad (5.12)$$

$$\vec{j}_{B^{3+}} = -\frac{\sigma_{B^{3+}}}{(3F)^3} \nabla \tilde{\mu}_{B^{3+}} \quad (5.13)$$

$\sigma_{A^{2+}}$ und $\sigma_{B^{3+}}$ sind die Partialleitfähigkeiten der A^{2+} und B^{3+} -Kationen in der Produktphase AB_2O_4 . Innerhalb der Produktphase AB_2O_4 sind die Gradienten der chemischen Potentiale der Komponenten AO und B_2O_3 bzw. die Gradienten der elektrochemischen Potentiale der Kationen notwendigerweise miteinander gekoppelt:

$$\nabla \mu_{AO} + \nabla \mu_{B_2O_3} = \nabla \mu_{AB_2O_4} = 0 \quad (5.14)$$

$$3(\nabla \tilde{\mu}_{A^{2+}} + \nabla \tilde{\mu}_{O^{2-}}) - (2\nabla \tilde{\mu}_{B^{3+}} + 3\nabla \tilde{\mu}_{O^{2-}}) = \nabla \mu_{AO} - \nabla \mu_{B_2O_3} \quad (5.15)$$

$$3\nabla \tilde{\mu}_{A^{2+}} - 2\nabla \tilde{\mu}_{B^{3+}} = 4\nabla \mu_{AO} \quad (5.16)$$

$$= -4\nabla \mu_{B_2O_3}$$

Die chemischen Potentialgradienten der Komponenten AO und B_2O_3 in der Produktphase können als Funktion der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_{AB_2O_4}^0$ für die Produktbildung und der Produktschichtdicke $\Delta x_{AB_2O_4}$ ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \nabla \mu_{AO} = -\nabla \mu_{B_2O_3} &\approx \frac{(\mu_{AB_2O_4}^\circ - \mu_{B_2O_3}^\circ) - \mu_{AO}^\circ}{\Delta x_{AB_2O_4}} \vec{e}_x \\ &\approx \frac{\Delta_R G_{AB_2O_4}^0}{\Delta x_{AB_2O_4}} \vec{e}_x \end{aligned} \quad (5.17)$$

Durch Einsetzen der Flußgleichungen (5.12) und (5.13) in Gleichung (5.5) und unter Berücksichtigung von Gleichung (5.15), (5.16) und (5.17) können die Kationenflüsse $\vec{j}_{A^{2+}}$ und $\vec{j}_{B^{3+}}$ in der Produktschicht direkt als Funktion

²In einem isothermen System ($\nabla T = 0$) ohne Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Flüssen ($L_{ik} = 0$ für alle $i \neq k$) gilt allgemein $\vec{j}_i = -L_{ii} \nabla \tilde{\mu}_i$ mit $L_i = \frac{\sigma_i}{(z_i F)^2}$

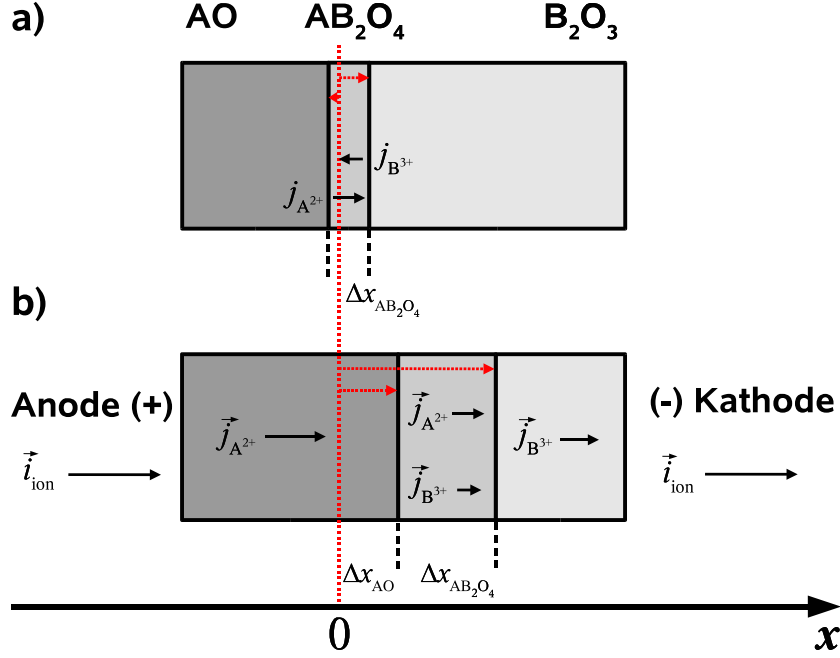


Abbildung 5.1: Spinellbildung $\text{AO} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{AB}_2\text{O}_4$, a) chemischer Potentialgradient als einzige treibende Kraft (chemische Diffusion) und b) bei zusätzlich vorliegendem externen elektrischen Feld.

der ionischen Stromdichte \vec{i}_{ion} der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\circ}$ für die Produktbildung und der Produktschichtdicke $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}$ ausgedrückt werden:

$$\vec{j}_{\text{A}^{2+}} = \frac{\sigma_{\text{A}^{2+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} \frac{\vec{i}_{\text{ion}}}{2F} - \frac{4}{3} \frac{1}{(2F)^2} \frac{\sigma_{\text{A}^{2+}} \sigma_{\text{B}^{3+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} \frac{\Delta_{\text{R}}G_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\circ}}{\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}} \vec{e}_x \quad (5.18)$$

$$\vec{j}_{\text{B}^{3+}} = \frac{\sigma_{\text{B}^{3+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} \frac{\vec{i}_{\text{ion}}}{3F} + \frac{2}{(3F)^2} \frac{\sigma_{\text{A}^{2+}} \sigma_{\text{B}^{3+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} \frac{\Delta_{\text{R}}G_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\circ}}{\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}} \vec{e}_x \quad (5.19)$$

Allgemeine Wachstumskinetik für eine feldgetriebene Festkörperreaktion

Durch Einsetzen der Gleichungen (5.18) und (5.19) in (5.11) kann eine allgemeine Beziehung zwischen der Änderung der Produktschichtdicke $d(\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4})/dt$ und der ionischen Stromdichte \vec{i}_{ion} bzw. der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\circ}$ für die Produktbildung und der Produktschichtdicke $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}$ aufgestellt werden:

$$\frac{d(\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4})}{dt} = V_{\text{m}}^{\text{AB}_2\text{O}_4} \left[\left(4 \frac{\sigma_{\text{A}^{2+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} - 1 \right) \frac{\vec{i}_{\text{ion}}}{6F} \cdot \vec{e}_x - \frac{4}{(3F)^2} \frac{\sigma_{\text{A}^{2+}} \sigma_{\text{B}^{3+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} \frac{\Delta_{\text{R}}G_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\circ}}{\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}} \right] \quad (5.20)$$

Der erste Term in Gleichung (5.20) repräsentiert die Wirkung des äußeren elektrischen Feldes, welche proportional der ionischen Stromdichte \vec{i}_{ion} ist. Der

zweite Term repräsentiert die Wirkung der chemischen Triebkraft, ausgedrückt über den Differenzenquotienten $\Delta_R G_{\text{AB}_2\text{O}_4}^\circ / \Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}$. Bei Vernachlässigung der bei sehr dünnen Produktschichten möglichen Phasengrenzkinetik, können für den zeitlichen Reaktionsablauf zwei Fälle unterschieden werden:

I) Zu Beginn der Reaktion ist die Produktschichtdicke $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}$ sehr klein. Der erste Term in Gleichung (5.20), der von der konstanten ionischen Stromdichte \vec{i}_{ion} abhängt, ist dann klein gegenüber dem zweiten Term, der umgekehrt proportional zur Produktschichtdicke $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}$ ist:

$$\frac{d(\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4})}{dt} \approx -V_{\text{m}}^{\text{AB}_2\text{O}_4} \frac{4}{(3F)^2} \frac{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} \frac{\Delta_R G_{\text{AB}_2\text{O}_4}^\circ}{\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}} \quad (5.21)$$

Die Integration von Gleichung (5.21) führt zu einem quasi-parabolischen Wachstumsgesetz³. k_{Tam} entspricht der parabolischen Wachstumskonstante nach Tamman [263]:

$$\frac{1}{2}(\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\text{Tam}})^2 = k_{\text{Tam}} \Delta t \quad \text{mit} \quad k_{\text{Tam}} = -\frac{4V_{\text{m}}^{\text{AB}_2\text{O}_4}}{(3F)^2} \frac{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} \Delta_R G_{\text{AB}_2\text{O}_4}^\circ \quad (5.22)$$

II) Für große Produktschichtdicken wird der zweite Term in Gleichung (5.20) klein gegen den ersten Term (\vec{i}_{ion} sei annähernd konstant):

$$\frac{d(\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4})}{dt} \approx V_{\text{m}}^{\text{AB}_2\text{O}_4} \left(4 \frac{\sigma_{\text{A}^{2+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} - 1 \right) \frac{\vec{i}_{\text{ion}}}{6F} \cdot \vec{e}_x \quad (5.23)$$

Die Integration von Gleichung (5.23) führt zu einem linearen Wachstumsgesetz³. k_{elF} kann als “faradaysche” Wachstumskonstante bezeichnet werden:

$$\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\text{elF}} = k_{\text{elF}} \Delta t \quad \text{mit} \quad k_{\text{elF}} = V_{\text{m}}^{\text{AB}_2\text{O}_4} \left(4 \frac{\sigma_{\text{A}^{2+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} - 1 \right) \frac{\vec{i}_{\text{ion}}}{6F} \cdot \vec{e}_x \quad (5.24)$$

Die Integration der vollständigen Gleichung (5.20) unter Berücksichtigung der in Gleichung (5.22) und (5.24) eingeführten Konstanten k_{Tam} und k_{elF} ergibt das allgemeine Wachstumsgesetz^{4,3}:

$$\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4} - \frac{k_{\text{Tam}}}{k_{\text{elF}}} \ln \left[\frac{k_{\text{elF}}}{k_{\text{Tam}}} \Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4} + 1 \right] = k_{\text{elF}} \Delta t \quad (5.26)$$

Das allgemeine Wachstumsgesetz in Gleichung (5.26) sowie die Grenzfälle für parabolisches und lineares Wachstum bei sehr kleinen bzw. sehr großen Schichtdicken in Gleichung (5.22) und (5.24) können durch eine geeignete Substitution

³Als Randbedingungen müssen gelten: $t = 0 \rightarrow \Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4} = 0$, $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4} \geq 0$

⁴Lösung der Differentialgleichung:

$$\frac{d(\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4})}{dt} = k_{\text{elF}} + \frac{k_{\text{Tam}}}{\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}} \quad (5.25)$$

der Variablen, $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^* = k_{\text{elF}}/k_{\text{Tam}} \Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}$ und $\Delta t^* = k_{\text{elF}}^2/k_{\text{Tam}} \Delta t$, unabhängig von den stoffspezifischen Konstanten k_{Tam} und k_{elF} dargestellt werden⁵:

$$1/2(\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\text{Tam}*})^2 = \Delta t^* \quad (5.29)$$

$$\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\text{elF}*} = \Delta t^* \quad (5.30)$$

$$\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^* - \ln(\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^* + 1) = \Delta t^* \quad (5.31)$$

Aus den Auftragungen in Abbildung 5.2 von $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\text{Tam}*}$, $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\text{elF}*}$ und $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^*$ aus den Gleichungen (5.29), (5.30) und (5.31) gegen Δt^* können allgemeine Kriterien für den Übergang zum quasi-parabolischen bzw. zum nahezu linearen Wachstum ermittelt werden. Wenn eine maximale Abweichung von 10% für die gemessene Schichtdicke $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}$ gewählt wird, erhält man für die obere Grenze des quasi-parabolischen Wachstums⁶:

$$\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^* \lesssim 0.36 \quad \text{bzw.} \quad \Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4} \lesssim 0.36 \frac{k_{\text{Tam}}}{k_{\text{elF}}} \quad (5.33)$$

Unter Annahme der gleichen maximalen Abweichung findet man für die untere Grenze des linearen Wachstums⁷:

$$\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^* \gtrsim 36 \quad \text{bzw.} \quad \Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4} \gtrsim 36 \frac{k_{\text{Tam}}}{k_{\text{elF}}} \quad (5.36)$$

Bei der Ableitung von Gleichung (5.26) werden einzig der An- und Abtransport der an der Reaktion beteiligten Kationen als geschwindigkeitbestimmend für die Reaktion berücksichtigt. Für sehr dünne Produktschichten $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}$ kann allerdings der Transport zu den Phasengrenzen viel schneller sein als der

⁵Gleichung (5.26) und (5.31) können unter Verwendung der Lambertschen W-Funktion auch in eine explizite Form gebracht werden:

$$\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4} = -\frac{k_{\text{Tam}}}{k_{\text{elF}}} [W_{-1}[-e^{-\left(\frac{k_{\text{elF}}^2}{k_{\text{Tam}}} \Delta t + 1\right)}] + 1] \quad (5.27)$$

$$\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^* = -[W_{-1}[-e^{-(\Delta t^* + 1)}] + 1] \quad (5.28)$$

⁶Eine geschlossene analytische Behandlung ist nicht möglich (ϵ ist die maximale relative Abweichung in $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^*$ bzw. $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}$):

$$\frac{\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^* - \Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\text{Tam}*}}{\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\text{Tam}*}} \leq \epsilon \quad \text{ergibt} \quad \frac{\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^* + \ln(\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^* + 1)}{(\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^*)^2} \geq \frac{1}{2}(1 - \epsilon)^2 \quad (5.32)$$

Gleichung (5.32) kann nicht nach $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^*$ aufgelöst werden.

⁷Eine geschlossene analytische Behandlung ist möglich (ϵ ist die maximale relative Abweichung in $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^*$ bzw. $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}$):

$$\frac{\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^* - \Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\text{elF}*}}{\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^*} \leq \epsilon \quad \text{ergibt} \quad \frac{\ln(\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^* + 1)}{\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^*} \leq \epsilon \quad (5.34)$$

Nach Auflösen nach $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^*$ unter Verwendung der Lambertschen W-Funktion erhält man:

$$\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^* \geq -\left[\frac{1}{\epsilon} W_{-1}\left(-\frac{\epsilon}{e^\epsilon}\right) + 1\right] \quad (5.35)$$

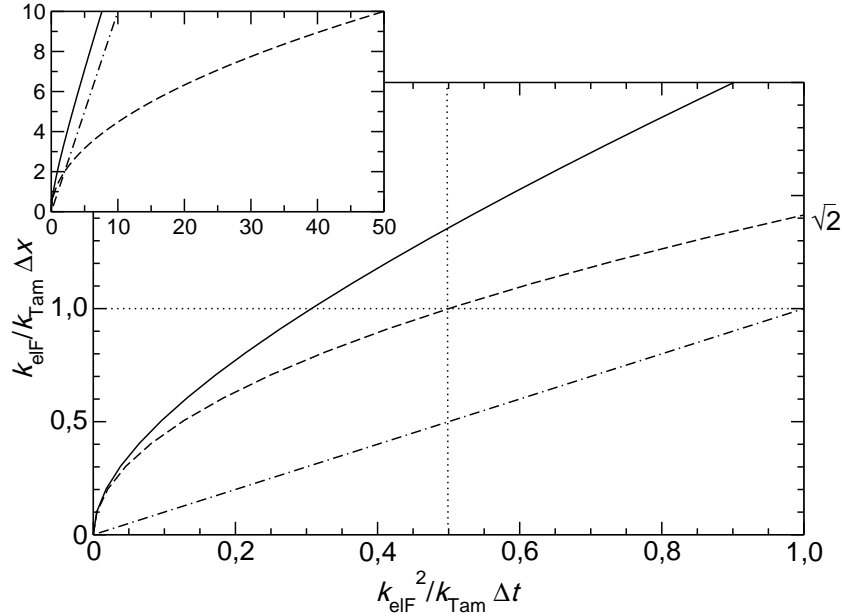


Abbildung 5.2: Das parabolische Wachstumsgesetz (gestrichelt) aus Gleichung (5.22), das lineare Wachstumsgesetz (gestrichelt/gedoppelt) aus Gleichung (5.24) und die allgemeine Lösung (durchgezogen) aus Gleichung (5.26) in einer dimensionslosen Auftragung.

hier nicht berücksichtigte Übertritt der Ionen von einer Phase in die andere (Phasengrenzkinetik). Letzterer kann ebenfalls als aktivierter Prozess beschrieben werden — mit einem Geschwindigkeitsgesetz, das linear abhängig ist von der über der Phasengrenze abfallenden chemischen bzw. elektrischen Triebkraft (chemische und elektrische Potentialdifferenzen). Dies bedeutet, dass man in der Praxis im Falle einer langsamen Phasendurchtrittskinetik für sehr dünne Schichten (unter hundert Nanometer) wieder ein lineares Wachstumsgesetz beobachten kann [264].

Abhängigkeit von der Feldrichtung

Gewöhnlicherweise ist die Partialleitfähigkeit $\sigma_{A^{2+}}$ der zweiwertigen Kationen A^{2+} in der Produkt(Spinell-)phase deutlich höher als die Partialleitfähigkeit $\sigma_{B^{3+}}$ der dreiwertigen Kationen B^{3+} . Wenn $\sigma_{A^{2+}}/(\sigma_{A^{2+}} + \sigma_{B^{3+}}) > 1/4$, hängt das Vorzeichen des ersten Terms in Gleichung (5.20) nur von der Richtung des elektrischen Stromes \vec{i}_{ion} , d.h. von der Richtung des Ionenflusses ab. Da das Vorzeichen der freien Reaktionsenthalpie für die Produktbildung bei einer freiwillig ablaufenden Reaktion stets negativ ist, $\Delta_R G_{AB_2O_4}^0 < 0$, hat der zweite Term immer ein positives Vorzeichen. Abhängig von der Richtung des äußeren elektrischen Feldes können daher zwei Fälle unterschieden werden:

I) Wenn der durch das äußere elektrische Feld verursachte Strom \vec{i}_{ion} in Richtung des dreiwertigen Oxids B_2O_3 fließt, erhöht sich die Wachstumsrate $d(\Delta x_{AB_2O_4})/dt$ der Produktschicht AB_2O_4 , verglichen mit der Reaktion ohne

Feld ($k_{\text{elF}} = 0$). Die B_2O_3 -Schicht ist bei dieser Polung auf der Seite der Kathode. Die chemische Triebkraft ($\sim \Delta_{\text{R}} G_{\text{AB}_2\text{O}_4}^\circ / \Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4} \cdot \vec{e}_x$) und die elektrische Triebkraft ($\sim \vec{i}_{\text{ion}}$) addieren sich.

Während des Wachstums verschiebt sich die Produktschicht entsprechend Abbildung 5.1 in Richtung Kathode. An der Phasengrenze $\text{AO}/\text{AB}_2\text{O}_4$ wird AB_2O_4 aufgelöst und neues AO gebildet. Die Geschwindigkeit, mit der AB_2O_4 aufgelöst wird, ist aber kleiner als die Geschwindigkeit, mit der es sich an der Phasengrenze $\text{AB}_2\text{O}_4/\text{B}_2\text{O}_3$ neu bildet. Die Verschiebungsgeschwindigkeit der Produktphase ist gleich der Relativgeschwindigkeit $\vec{v}'_{\text{AO}/\text{AB}_2\text{O}_4}$ der Phasengrenze $\text{AO}/\text{AB}_2\text{O}_4$ in Bezug zum unbeweglichen Anionengitter der Phase AO und damit gleich der Bildungsgeschwindigkeit $d(\Delta x_{\text{AO}})/dt$ von neuem AO:

$$\frac{d(\Delta x_{\text{AO}})}{dt} = \vec{v}_{\text{AO}/\text{AB}_2\text{O}_4} \cdot \vec{e}_x \quad (5.37)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (5.19) und (5.37) in (5.9) erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta x_{\text{AO}})}{dt} = 2V_{\text{m}}^{\text{AO}} \left[\frac{\sigma_{\text{B}^{3+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} \frac{\vec{i}_{\text{ion}}}{3F} \cdot \vec{e}_x \right. \\ \left. + \frac{2}{(3F)^2} \frac{\sigma_{\text{A}^{2+}} \sigma_{\text{B}^{3+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} \frac{\Delta_{\text{R}} G_{\text{AB}_2\text{O}_4}^\circ}{\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}} \right] \end{aligned} \quad (5.38)$$

Für dickere Produktschichten kann der zweite Term in Gleichung (5.38) analog dem Vorgehen bei Gleichung (5.23) wieder vernachlässigt werden:

$$\frac{d(\Delta x_{\text{AO}})}{dt} \approx 2V_{\text{m}}^{\text{AO}} \frac{\sigma_{\text{B}^{3+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} \frac{\vec{i}_{\text{ion}}}{3F} \cdot \vec{e}_x \quad (5.39)$$

Die Integration von Gleichung (5.39) führt zu einem linearen Wachstumsgesetz:

$$\Delta x_{\text{AO}}^{\text{elF}} = k_{\text{AO}} \Delta t \quad \text{mit} \quad k_{\text{AO}} = 2V_{\text{m}}^{\text{AO}} \frac{\sigma_{\text{B}^{3+}}}{\sigma_{\text{A}^{2+}} + \sigma_{\text{B}^{3+}}} \frac{\vec{i}_{\text{ion}}}{3F} \cdot \vec{e}_x \quad (5.40)$$

Hierbei beschreibt die Konstante k_{AO} das lineare Schichtwachstum des sich neu bildenden AO, bzw. die Verschiebungsgeschwindigkeit der Produktschicht AB_2O_4 in Richtung Kathode.

II) Wenn der durch das äußere elektrische Feld verursachte Strom \vec{i}_{ion} in Richtung des zweiwertigen Oxids AO fließt, wird der Wachstumsprozess der Produktschicht AB_2O_4 in einem stationären Zustand enden, da nun die chemische Triebkraft und die elektrische Triebkraft für den Ionentransport in entgegengesetzte Richtungen weisen. Die AO-Schicht befindet sich bei dieser Polung auf der Kathodenseite. Im stationären Zustand gilt:

$$\frac{d(\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\text{Stat}})}{dt} = 0 \quad (5.41)$$

Die Produktschichtdicke erreicht einen zeitlich konstanten Wert $\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\text{Stat}}$:

$$\Delta x_{\text{AB}_2\text{O}_4}^{\text{Stat}} = - \frac{k_{\text{Tam}}}{k_{\text{elF}}} \quad (5.42)$$

Chemische Triebkraft und die elektrische Triebkraft kompensieren sich einander.

5.2.2 Experimenteller Aufbau, Versuchsführung und Probencharakterisierung

Präparation elektrochemischer Zellen in Dünnschichttechnik

Als Modellreaktion für die Spinellbildung im äußeren elektrischen Feld ist die Reaktion von MgO und In_2O_3 zu MgIn_2O_4 ausgewählt worden. Über die nicht feldgetriebene Festkörperreaktion existiert bereits umfangreiche Literatur zur Kinetik und zum mikroskopischen Mechanismus [265–268].

Die elektrochemischen Zellen für alle Experimente sind mittels gepulster Laserdeposition (PLD) in Dünnschichttechnik hergestellt worden. Als Substrate (bzw. als ein Ausgangsmaterial) wurden durch Spalten hergestellte MgO-Einkristallplättchen benutzt ($10 \times 10 \times 1$ mm). Mittels DC-Sputtern wurden auf den (001)-Oberflächen etwa 2 nm dicke Pt-Schichten abgeschieden. Aus den Pt-Schichten konnten kleine Pt-Partikel zur Markierung der ursprünglichen Lage der MgO-Oberfläche durch anschließendes Auslagern bei höheren Temperaturen präpariert werden. Die vollständige Entnetzung der Schicht findet bei 1175 °C innerhalb von etwa 5 min. statt. Die Durchmesser der Pt-Partikel liegen unter 100 nm [269].

Die MgO-Substrate sind danach mittels PLD mit einer In_2O_3 -Schicht bedampft worden. Die Substrattemperatur bei der Deposition betrug 500 °C. Als Hintergrundgas wurde O_2 mit einem Druck von 2,0 Pa ($2,0 \cdot 10^{-2}$ mbar) verwendet. Bei einer Repetitionsrate von 10 Hz und einer Pulsenergie von 200 mJ (Fluenz im Fokus ca. 20 J cm^{-2}) konnten nach $4 \cdot 10^4$ Laserpulsen In_2O_3 -Schichten mit etwa 2 μm Dicke abgeschieden werden (Abbildung 5.3, a)). Durch nachträgliches Auslagern bei 500 °C für etwa 30 Minuten wurde sichergestellt, dass die In_2O_3 -Schichten keine herstellungsbedingten Sauerstoffdefizite mehr aufweisen und dabei die Festkörperreaktion aber noch nicht eingesetzt hat.

Die In_2O_3 -beschichteten MgO-Substrate werden in einzelne Proben von etwa $4 \times 2 \times 1$ mm Größe zersägt. Als Elektroden für die elektrochemischen Experimente dienen dünne Pt-Folien, die mit Leitplatinpaste auf den gegenüberliegenden Flächen befestigt werden. Die Pt-Folien sind vorher mechanisch aufgeraut worden, um den Sauerstoffaustausch mit der umgebenen Atmosphäre zu ermöglichen. Der Zellaufbau aus Elektroden und Probe wird wie in Abbildung 5.3 b) dargestellt durch axialen mechanischen Druck in einem Probenhalter aus Al_2O_3 -Oxidkeramik zusammengehalten.

Versuchsführung

Zunächst sind Experimente ohne externes elektrisches Feld bei verschiedenen Temperaturen mit einer festen Reaktionszeit von 30 Minuten durchgeführt worden, um eine geeignete Reaktionstemperatur für die anschließenden zeitabhängigen Experimente zu finden. Entsprechend den Ergebnissen ist eine Temperatur von 1320 °C für die zeitabhängigen Experimente gewählt worden. Die gewählten Reaktionszeiten liegen zwischen 10 Minuten und 2 Stunden.

Während der Experimente wurden Spannungen zwischen 50 und 200 V an die Zelle angelegt. Parallel wurde ein Referenzexperiment ohne Pt-Elektroden und externes elektrisches Feld bei gleicher Temperatur und Reaktionszeit durchgeführt. Die Referenzprobe wurde wenige Millimeter neben der elektrochemischen Zelle platziert, um die gleiche Versuchstemperatur zu gewährleisten. Die

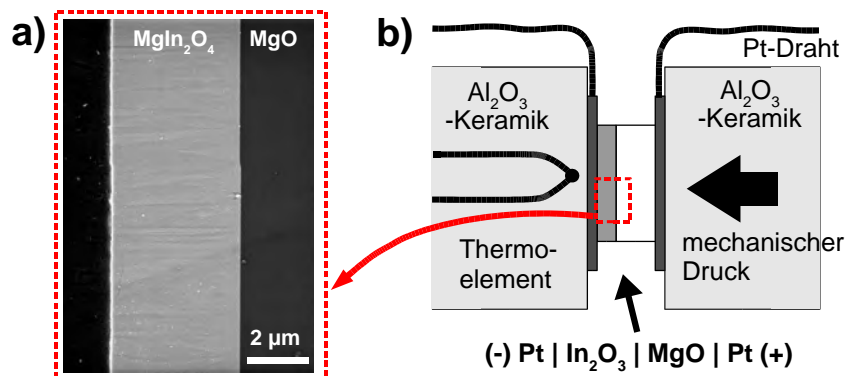


Abbildung 5.3: a) Querschnitt durch eine unreaktierte Probe (SEM, BSE-Modus). Die hellen Partikel zwischen dem MgO-Substrat (rechts) und der In₂O₃-Schicht (links) sind Pt-Marker. Die Pt-Elektrode ist noch nicht mit der In₂O₃-Schicht kontaktiert. b) Aufbau des elektrochemischen Experiments. Die Zelle befindet sich in einem Probenhalter aus Al₂O₃-Keramik. Die Pt-Elektroden werden mittels Federkraft an die In₂O₃/MgO-Probe angepresst.

elektrochemische Zelle und die Referenzprobe wurden durch Einfahren des Probenhalters in einen auf Reaktionstemperatur befindlichen Ofen innerhalb von 15 Minuten (90 °C/min) auf Temperatur gebracht und durch ebenso schnelles Herausfahren wieder abgekühlt (40 °C/min).

Charakterisierung der kristallinen Struktur mittels XRD

Zur schnellen Bestimmung der Kristallinität und der Orientierung/Textur der Multischichten sind die Proben nach der Präparation mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, Siemens D500 mit Bragg-Brentano-Geometrie und Graphit-Monochromator/Cu-K_α-Strahlung) untersucht worden.

Charakterisierung der Phasenmorphologie und lokalen kristallinen mittels SEM, TEM und SAED

Die morphologische Entwicklung der Phasengrenzen, die mikroskopische Struktur und die kristallografische Orientierung der aneinandergrenzenden Phasen sind mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (SEM, LEO Gemini 982), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Philips CM 20T) und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM, JEOL 4000EX) untersucht worden. Von den abreaktierten Proben sind für die SEM-Untersuchung Querschnitte mittels mechanischen Polierens präpariert worden. Die abschließende Politur wurde mit kolloidalem Siliziumdioxid (0,01 µm) durchgeführt. Die SEM-Bilder sind im Rückstreuелеktronenmodus (BSE) bei 10 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen worden, um einen optimalen Kontrast zwischen den einzelnen Phasen MgO, In₂O₃ und MgIn₂O₄ zu erhalten.

Für die TEM-Untersuchungen sind die SEM-Proben mechanisch und mittels Ionenätzen bis zur Elektronentransparenz gedünnt worden (mechanisches Schleifen, "Dimpeln" und Ar⁺-Ionenätzen bei 5 kV und 1 mA). Die TEM-Aufnahmen

sind bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und die HRTEM-Aufnahmen mit einer Beschleunigungsspannung von 400 kV aufgenommen worden.

5.2.3 Ergebnisse

Bestimmung der optimalen Reaktionstemperatur — Temperaturabhängige Messungen

Für eine konstante Reaktionszeit von 30 Minuten wurden bei verschiedenen Temperaturen Referenzexperimente durchgeführt. Erstes Ziel dieser Untersuchungen war die Ermittlung einer optimalen Reaktionstemperatur für die weiteren isothermen Experimente. Für Reaktionszeiten im Stundenbereich sollten sich Produktschichtdicken im 100 nm-Bereich bilden, um die Kinetik der Reaktion im Anfangsstadium gut untersuchen zu können. Bei 1320 °C bilden sich in einer halben Stunde etwa 50 bis 80 nm Produktschicht.

Aus der in SEM-Untersuchungen bestimmten mittleren Dicke der Produktschicht konnte die Tamman-Konstante k_{Tam} für die jeweilige Temperatur T berechnet werden⁸. Da nur jeweils eine Dickenmessung für jede Temperatur zur Verfügung stand, haben die ermittelten Tamman-Konstanten k_{Tam} einen verhältnismäßig großen experimentellen Fehler. Die sich aus einer Arrhenius-Auftragung der Tamman-Konstanten ergebende Aktivierungsenergie E_a für die Bildung von MgIn_2O_4 von $(810 \pm 220) \text{ kJ mol}^{-1}$ ist dementsprechend auch nur eine grobe Abschätzung.

Bestimmung der Reaktionskinetik — Isotherme Messungen

In Abbildung 5.4 sind die in SEM-Untersuchungen bestimmten mittleren Produktschichtdicken $\Delta x_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}$ für das Referenzexperiment und für das Experiment mit einem externen elektrischen Feld als Funktion der Reaktionszeit Δt aufgetragen. Die gewählte Reaktionstemperatur T betrug 1320 °C. Abhängig von dem Vorliegen eines elektrischen Feldes kann man zwei unterschiedliche Wachstumskinetiken beobachten. Im Falle des Referenzexperiments ohne externes elektrisches Feld findet man wie erwartet das bekannte parabolische Wachstumsgesetz nach Tamman. Durch Anpassen der Tamman-Gleichung (5.22) an die Messdaten erhält man für die parabolische Wachstumskonstante (Tamman-Konstante) k_{Tam} einen Wert von $(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Für das Experiment im elektrischen Feld findet man eine starke Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit und ein annähernd lineares Wachstumsgesetz. Die Wachstumskinetik weicht damit deutlich von dem parabolischen Wachstumsgesetz des Referenzexperiments ab. Durch Anpassen von Gleichung (5.24) an die Messdaten erhält man eine lineare Wachstumsgeschwindigkeit k_{elF} von $(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$.

Aufgrund der starken Streuung der Messdaten kann die allgemeine Lösung der Differentialgleichung (5.20) für das Produktschichtwachstum im elektrischen Feld entsprechend Gleichung (5.26) nicht direkt zur Ermittlung von k_{Tam} und k_{elF} an die Messdaten eindeutig angepasst werden. Die Messdaten zeigen in dem

⁸Da nur eine Dickenmessung pro Temperaturwert existiert wurde näherungsweise $k_{\text{Tam}} \approx \frac{(\Delta x)_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}}{2\Delta t}$ gesetzt.

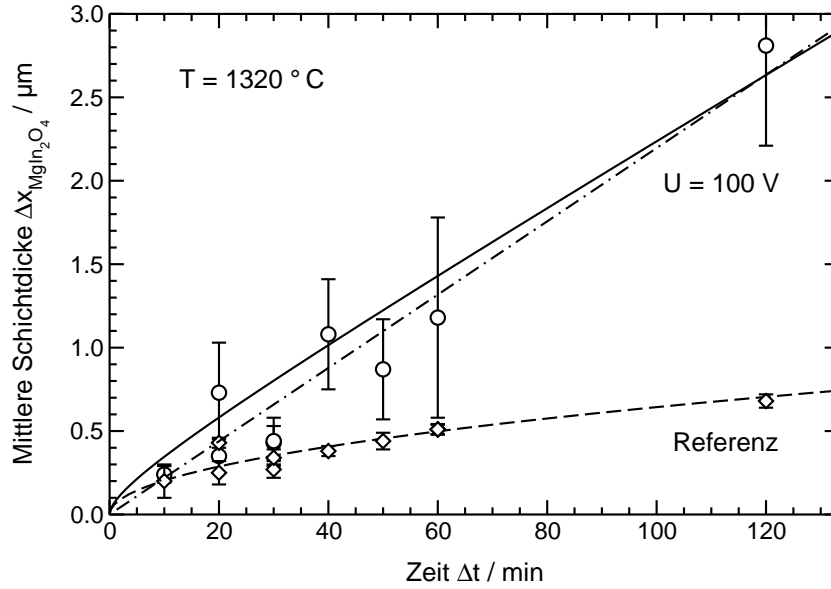


Abbildung 5.4: Produktschichtdicke $(\Delta x)_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}$ als Funktion der Zeit Δt . Die Datenpunkte für das Referenzexperiment sind mit Rauten, die des Experiments im externen elektrischen Feld mit Kreisen gekennzeichnet.

untersuchten Temperatur- und Zeitbereich keinen sichtbaren Übergang zwischen einen (quasi-) parabolischen Wachstum für kleine Schichtdicken und einen linearen Wachstum für große Schichtdicken, wie er entsprechend der linearen Transporttheorie erwartet werden kann.

Wenn in Gleichung (5.26) für die parabolische Wachstumskonstante k_{Tam} der Wert aus dem Referenzexperiment vorausgesetzt wird, ergibt sich für k_{elF} ein Wert von $3,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$. Dies weicht nicht signifikant von dem Ergebnis für die einfache lineare Anpassung ab. Entsprechend der ermittelten Werte für k_{elF} und k_{Tam} , sowie der Abschätzung in Gleichung (5.32), sollte der Übergang zwischen einer (quasi-)parabolischen und einer linearen Wachstumskinetik bei dieser Reaktionstemperatur bei einer Reaktionszeit von unter 15 Minuten stattfinden. Das entspricht einer Produktschichtdicke von etwa 30 bis 40 nm. Kürzere Messzeiten können aber bei der gewählten Reaktionstemperatur aufgrund der relativ großen Messfehler nicht mehr sinnvoll ausgewertet werden. Die unregelmäßige Form der Phasengrenzen verursacht einen großen Schichtdickenmessfehler. Für sehr kurze Reaktionszeiten kann nicht mehr gewährleistet werden, dass die Probe schnell genug auf Reaktionstemperatur kommt.

Die Verschiebung $(\Delta x)_{\text{MgO}}$ der Produktschicht MgIn_2O_4 in Abbildung 5.5 in Richtung der Kathode folgt auch annähernd einem linearen Wachstumsgesetz. Für größere Produktschichtdicken kann diese mit dem linearen Wachstumsgesetz entsprechend Gleichung (5.40) angepasst werden. Es ergibt sich für die Verschiebungsgeschwindigkeit k_{MgO} ein Wert von $(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$.

Aus der über die Gitterkonstante errechneten Dichte und der molaren Masse erhält man für das Molvolumen $V_{\text{m}}^{\text{MgIn}_2\text{O}_4}$ von MgIn_2O_4 einen Wert von

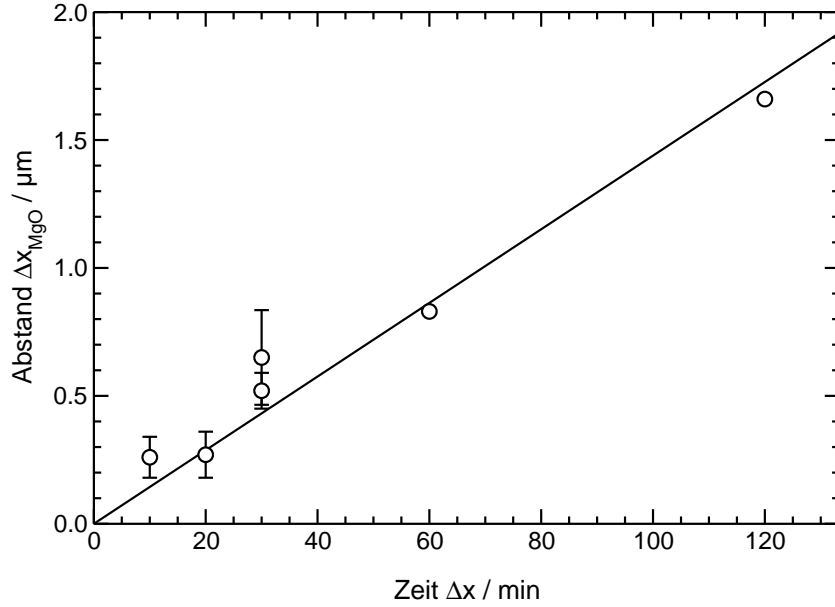


Abbildung 5.5: Verschiebung Δx_{AO} der Produktschicht relativ zur ursprünglichen $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$ Grenzfläche als Funktion der Zeit Δt .

$52,42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [270, 271]. In der Literatur findet man keine Angaben für die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}^\circ$ der Bildung von MgIn_2O_4 aus MgO und In_2O_3 . Im Allgemeinen sind die freien Reaktionsenthalpien für die Bildung von Spinellen aus den binären Oxiden mit -10 bis -20 kJ mol^{-1} relativ klein [262, 272]). Dementsprechend erhält man aus dem Wert für k_{Tam} der Referenzexperimente mit Hilfe von Gleichung (5.22) für die (Nernst-Planck) gekoppelten ionischen Leitfähigkeiten $\frac{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}}$ einen Wert zwischen $3,5 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ und $7,0 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$.

Mit Hilfe der Gleichung (5.24) können die kationischen Überförerungsverhältnisse $\frac{\sigma_{\text{Mg}^{2+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}}$ und $\frac{\sigma_{\text{In}^{3+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}}$ und die einzelnen ionischen Teilleitfähigkeiten $\sigma_{\text{Mg}^{2+}}$ und $\sigma_{\text{In}^{3+}}$ der Mg^{2+} -Ionen und In^{3+} -Ionen aus der Konstanten k_{elF} für das Wachstum der Produktschicht im elektrischen Feld und der kationischen Stromdichte \vec{i}_{ion} errechnet werden⁹. Aus dem gemessenen Gesamtstrom durch die Zelle und der Querschnittsfläche kann eine Gesamtstromdichte $|\vec{i}_{\text{ion}} + \vec{i}_{\text{el}}|$ von etwa 25 mA cm^{-2} errechnet werden. Diese enthält allerdings noch den elektronischen Teilstrom \vec{i}_{el} , der nicht zur Verschiebung der Phasengrenzen beiträgt. Aufgrund der Dünnschichtgeometrie der Zellen und der Annahme, dass die elektrischen Gesamtleitfähigkeiten der In_2O_3 - und MgIn_2O_4 -Schichten nicht deutlich kleiner als die des MgO -Substrates sind, wird der Ladungstransport durch die gesamte Zelle einzig von den Eigenschaften des MgO -Substrates bestimmt.

⁹Die Hittorfschen Überförerungszahlen $t_{\text{Mg}^{2+}}$ und $t_{\text{In}^{3+}}$ beziehen sich auf die Gesamtleitfähigkeit $\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}} + \sigma_{\text{e}^-}$, die auch die elektronische Leitfähigkeit σ_{e^-} beinhaltet. Da die elektronische Leitung auf die Reaktionskinetik keinen Einfluss hat, wird im weiteren nur das Verhältnis der Kationenflüsse mit einem "kationischen Überförerungsverhältnisse" beschrieben.

MgO besitzt bei 1300 °C eine kationische Überföhrungszahl $t_{\text{Mg}^{2+}}$ von etwa 10% [273–276]. Der reine kationische Strom $|\vec{i}_{\text{ion}}|$ kann daher mit $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ abgeschätzt werden.

Für das mittlere kationische Überföhrungsverhältnis $\frac{\sigma_{\text{In}^{3+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}}$ der In^{3+} -Ionen im MgIn_2O_4 -Spinell ergibt sich so ein Wert von 0,71, d.h. die In^{3+} -Ionen transportieren 71% der Ladung des Kationenstroms. Wenn für die (Nernst-Planck) gekoppelten ionischen Leitfähigkeiten $\frac{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} \sigma_{\text{In}^{3+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}}$ der Wert aus dem Referenzexperiment übernommen wird, ergibt sich die Teilleitfähigkeit der Mg^{2+} -Ionen $\sigma_{\text{Mg}^{2+}}$ zu etwa $9,9 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ und die Teilleitfähigkeit der In^{3+} -Ionen $\sigma_{\text{In}^{3+}}$ zu etwa $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$. Die freie Bildungsenthalpie $\Delta_R G_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}^\circ$ der Spinellphase wird dabei mit einem Wert von -20 kJ mol^{-1} abgeschätzt.

Bei dieser Berechnung wird allerdings die bei den hohen Reaktionstemperaturen von 1320 °C nicht zu vernachlässigende Oberflächenleitung der Probe und des Al_2O_3 -Probenhalters nicht berücksichtigt. Derartige Leckströme föhren zu einer zu groß bestimmten ionischen Stromdichte $|\vec{i}_{\text{ion}}|$ und damit möglicherweise zu einem zu großen Ergebnis für das mittlere Überföhrungsverhältnis $\frac{\sigma_{\text{In}^{3+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}}$ der In^{3+} -Ionen.

Alternativ können auch die mittleren kationischen Überföhrungsverhältnisse $\frac{\sigma_{\text{Mg}^{2+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}}$ der Mg^{2+} -Ionen und $\frac{\sigma_{\text{In}^{3+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}}$ der In^{3+} -Ionen allein aus k_{elF} und der Verschiebungsgeschwindigkeit k_{MgO} der MgIn_2O_4 -Schicht bestimmt werden. Hierzu wird Gleichung (5.24) und Gleichung (5.40) für die mittlere Verschiebung der Produktschicht benötigt. Im diesem Fall brauchen keine abgeschätzten Grössen verwendet werden. Darüberhinaus erhält man die tatsächlich geflossene kationische Stromdichte \vec{i}_{ion} direkt aus dem beobachteten Fortschreiten der Reaktion. Auf diesem Weg erhält man für die kationische Stromdichte $|\vec{i}_{\text{ion}}|$ einen Wert von etwa $524 \text{ } \mu\text{A cm}^{-1}$ und für das mittlere kationische Überföhrungsverhältnis $\frac{\sigma_{\text{In}^{3+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}}$ der In^{3+} -Ionen im MgIn_2O_4 einen Wert von 0,58. Auch über diesen Weg ergibt sich ein Wert von über 50 % für den von In^{3+} -Ionen transportierten Anteil am Kationenstrom.

Die aus dem Produktschichtwachstum und der -verschiebung errechnete ionische Stromdichte beträgt nur etwa 1/5 der gemessenen Stromdichte (unter Annahme einer ionischen Überföhrung von 10% im MgO-Substrat). Dies deutet darauf hin, dass ein erheblicher Anteil des gemessenen Stroms über die äußere Oberfläche der Probe und auf Grund der hohen Versuchstemperatur auch möglicherweise über den aus Al_2O_3 -Keramik aufgebauten Probenhalter abfließt.

Charakterisierung der Morphologie der Phasengrenzen $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4$ mittels SEM

Referenzexperimente ohne elektrisches Feld. Im Falle des Referenzexperiments erhält man die bekannte Phasengrenzmorphologie einer heterogenen Festkörpereaktion [93, 277]. Die Grenzfläche zwischen $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4$ ist eben und annähernd parallel zu der ursprünglichen Oberfläche (100) des MgO-Substrates. Die ursprüngliche Grenzfläche $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$ befindet sich innerhalb der MgIn_2O_4 -Produktschicht. Im Idealfall beträgt das Verhältnis der Abstände von der ursprünglichen MgO-Oberfläche zu den beiden Reaktionsfronten entsprechend Abbildung 5.1 a) genau 1 : 3. In den SEM-Aufnahmen lassen sich

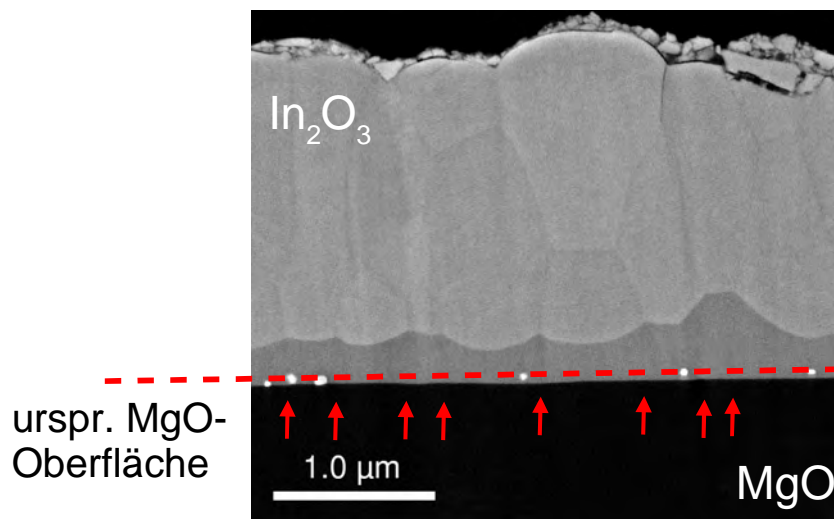


Abbildung 5.6: Reaktion zwischen MgO und In_2O_3 bei $1320\text{ }^\circ\text{C}$ (SEM, BSE-Modus). Die Grenzfläche zwischen $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4$ ist eben und parallel zur ursprünglichen $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche. Die ursprüngliche $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche ist mit Pt-Markern gekennzeichnet (gestrichelte Linie). Die Pfeile markieren Korngrenzen im MgIn_2O_4 .

bereits viele Korngrenzen in der MgIn_2O_4 - und der In_2O_3 -Schicht über den im BSE-Modus auftretenden Channeling-Kontrast ausmachen. Die Korngrenzen in der Produktschicht MgIn_2O_4 stehen in der Regel mit Korngrenzen in der In_2O_3 -Schicht in Verbindung bzw. sie sind unmittelbar benachbart. Im Bereich dieser Korngrenzen ist die Produktschichtdicke merklich vergrößert.

Experimente im externen elektrisches Feld. Die Morphologie der Produktschicht verändert sich sehr stark bei der Reaktion im elektrischen Feld gegenüber dem Referenzexperiment (SEM-Aufnahme, Abbildung 5.6). Die Produktschicht verschiebt sich bei Anlegen eines elektrischen Felds in Richtung Kathode. Während des Produktschichtwachstums bzw. der -verschiebung entstehen starke Krümmungen in der Grenzfläche $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4$. In Abbildung 5.7 kann man erkennen, wie in einigen Bereichen MgO in Form von Keilen und pilzartigen Strukturen in die Produktschicht einwächst. Teilweise kommt das MgO dabei in direkten Kontakt mit dem In_2O_3 , ohne dass sich eine Produktschicht zwischen den Phasen ausmachen lässt (siehe rechtes Detail in Abbildung 5.8). In den SEM-Aufnahmen kann man in vielen Fällen eine Verbindung zwischen den beobachteten keil- und pilzartigen Strukturen und den parallel zur Feldrichtung stehenden Korngrenzen in der neu gebildeten Produktschicht MgIn_2O_4 erkennen. In der Regel setzen sich diese Korngrenzen wie beim Referenzexperiment direkt in der In_2O_3 -Schicht fort, oder es befindet sich in unmittelbarer Nachbarschaft eine fortsetzende Korngrenze.

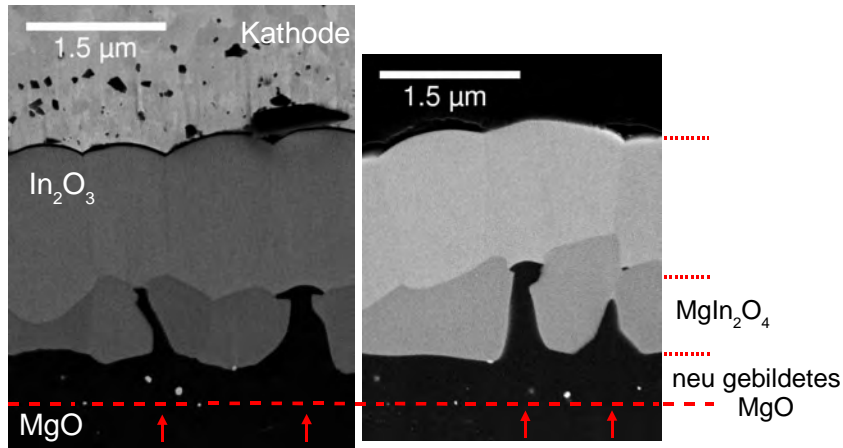


Abbildung 5.7: Reaktion zwischen MgO und In_2O_3 in einem externen Feld von $U = 100 \text{ V}$ bei $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ (SEM, BSE-Modus). Die gestrichelte Linie markiert die ursprüngliche Grenzfläche $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$ (Pt-Marker). Die Grenzfläche $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4$ zeigt keil- und pilzförmige Ausbuchtungen (Pfeile). MgO ist teilweise in direktem Kontakt mit der In_2O_3 -Schicht.

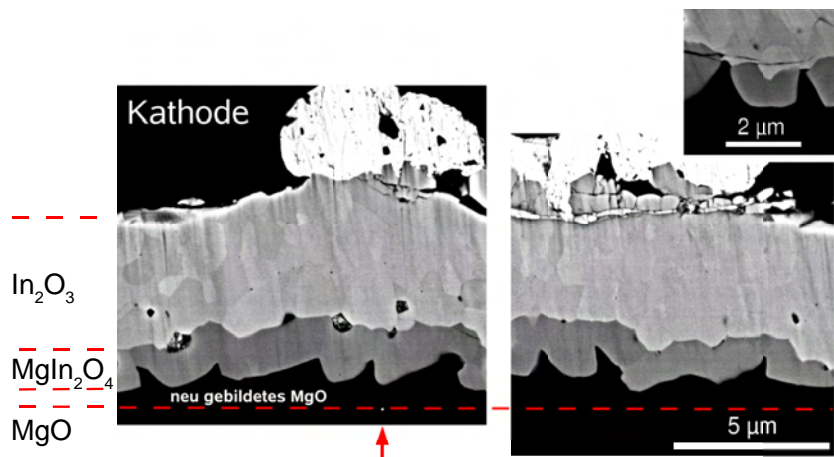


Abbildung 5.8: Reaktion zwischen MgO und In_2O_3 in einem externen Feld von $U = 100 \text{ V}$ bei $1320 \text{ }^\circ\text{C}$ (SEM, BSE-Modus). Die Grenzfläche $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4$ zeigt keil- und pilzförmige Ausbuchtungen. Der Pfeil markiert einen Pt-Marker. MgO ist teilweise in direktem Kontakt mit der In_2O_3 -Schicht (Detail oben rechts).

Charakterisierung der kristallinen Struktur mittels XRD

Unreagierte Proben. Die In_2O_3 -Schichten sind direkt nach der Präparation mittels PLD bereits gut kristallisiert. In XRD-Untersuchungen findet man vor der Reaktion bei 1320 °C nur Reflexe von In_2O_3 (Abbildung 5.9). Auslagern bei 500 °C für 60 Minuten verschmälert lediglich die Reflexbreiten (FWHM) und nähert den gemessenen Gitterparameter $a_{\text{In}_2\text{O}_3}$ dem Literaturwert von 10,118 Å für In_2O_3 -Pulverproben an [278,279]. Die ausgelagerten In_2O_3 -Schichten weisen aber weiterhin einen deutlich vergrößerten Gitterparameter $a_{\text{In}_2\text{O}_3}$ von etwa 10,180 Å bis 10,190 Å auf, d.h. die d -Werte der parallel zum Substrat stehenden Gitterebenen sind um etwa 0,6% bis 0,7% gedehnt.

Das Vorhandensein von nur einer bestimmten Auswahl von In_2O_3 -Reflexen weist auf eine starke Texturierung der Dünnschichten hin. Im Vergleich zu den Reflexintensitäten in einer (nichttexturierten) Pulverprobe kann man schließen, dass in den In_2O_3 -Dünnschichten auf MgO (100) hauptsächlich die folgenden Orientierungen vorkommen [278,279]:

- i) (111) In_2O_3 || (001) MgO
- ii) (011) In_2O_3 || (001) MgO
- iii) (001) In_2O_3 || (001) MgO
- iv) (012) In_2O_3 || (001) MgO
- v) (023) In_2O_3 || (001) MgO

Die Orientierungen i), ii) und iii) bzw. iv) und v) treten abhängig von der aufgedampften Schichtdicke jeweils zusammen in unterschiedlichen Anteilen auf. Über die azimutale Verdrehung kann mit der benutzten Beugungsmethode keine Aussage gemacht werden.

Referenzexperimente ohne elektrisches Feld. Nach der Reaktion bei 1320 °C zeigen die Referenzproben (ohne externes elektrisches Feld) neben den Reflexen von übriggebliebenem In_2O_3 zusätzlich Reflexe von der neu entstandenen MgIn_2O_4 -Produktschicht. Die Gitterparameter der In_2O_3 -Schichten und die Halbwertsbreiten (FWHM) der Reflexe haben sich im Vergleich zu den unreagierten Schichten, die nach der Präparation nur bei ca. 500 °C ausgelagert wurden, weiter verkleinert. Die Literaturwerte für Pulverproben und Einkristalle werden aber weiterhin weder vom In_2O_3 noch von dem durch die Reaktion entstandenen MgIn_2O_4 erreicht. Für die In_2O_3 -Schichten kann ein Gitterparameter $a_{\text{In}_2\text{O}_3}$ von etwa 10,170 Å bis 10,175 Å gemessen werden, d.h. die d -Werte der parallel zum Substrat stehenden Gitterebenen sind um etwa 0,5% bis 0,6% gedehnt. Für die MgIn_2O_4 -Schichten findet man für den Gitterparameter $a_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}$ Werte zwischen 8,905 bis 8,920 Å. Verglichen mit dem Literaturwert von 8,864 Å für Pulverproben sind die MgIn_2O_4 -Schichten ebenfalls um etwa 0,5% bis 0,6% gedehnt [270,271].

Die neu entstandene MgIn_2O_4 -Produktschicht ist stark texturiert. Durch Vergleich mit den Reflexintensitäten in (nichttexturierten) Pulverproben kann man auch hier auf die hauptsächlich auftretenden Orientierungen in der MgIn_2O_4 -Schicht schließen:

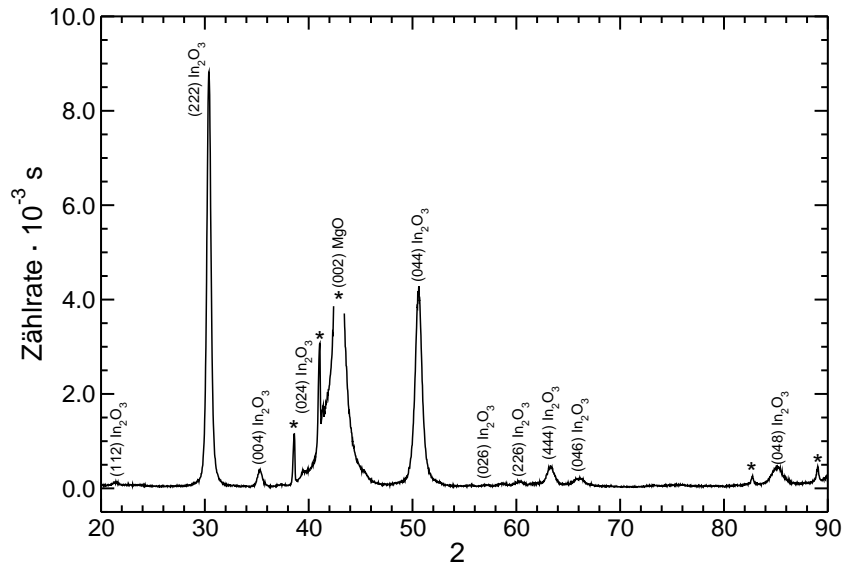


Abbildung 5.9: XRD von einer unreaktierten Probe (Auslagerung für 60 Minuten bei 500 °C). Die einzelnen Reflexe von In_2O_3 sind indiziert. Die Sterne markieren Reflexe des (001) MgO -Substrates.

- i) (111) MgIn_2O_4 || (001) MgO
- ii) (011) MgIn_2O_4 || (001) MgO
- iii) (001) MgIn_2O_4 || (001) MgO
- iv) (113) MgIn_2O_4 || (001) MgO
- v) (013) MgIn_2O_4 || (001) MgO (Überlappung mit In_2O_3 -Reflex?)

Die Orientierungen i), ii) und iii) sind gegenüber iv) und v) stark bevorzugt. Über die azimutale Verdrehung kann wieder keine Aussage gemacht werden.

Bei der verbleibenden In_2O_3 -Schicht finden sich ähnliche Vorzugsorientierungen wie vor der Reaktion:

- i) (111) In_2O_3 || (001) MgO
- ii) (011) In_2O_3 || (001) MgO
- iii) (001) In_2O_3 || (001) MgO
- iv) (012) In_2O_3 || (001) MgO
- v) (023) In_2O_3 || (001) MgO (Überlappung mit MgIn_2O_4 -Reflex?)

Die Orientierungen i), ii) und iii) bzw. iv) und v) treten abhängig von der Dicke der ursprünglichen In_2O_3 -Schicht jeweils zusammen in unterschiedlichen Anteilen auf. Abhängig von dem bei der Reaktion umgesetzten Anteil In_2O_3 -Schicht treten die Orientierungen iv) und v) nach der Reaktion oft stärker auf als i), ii) und iii).

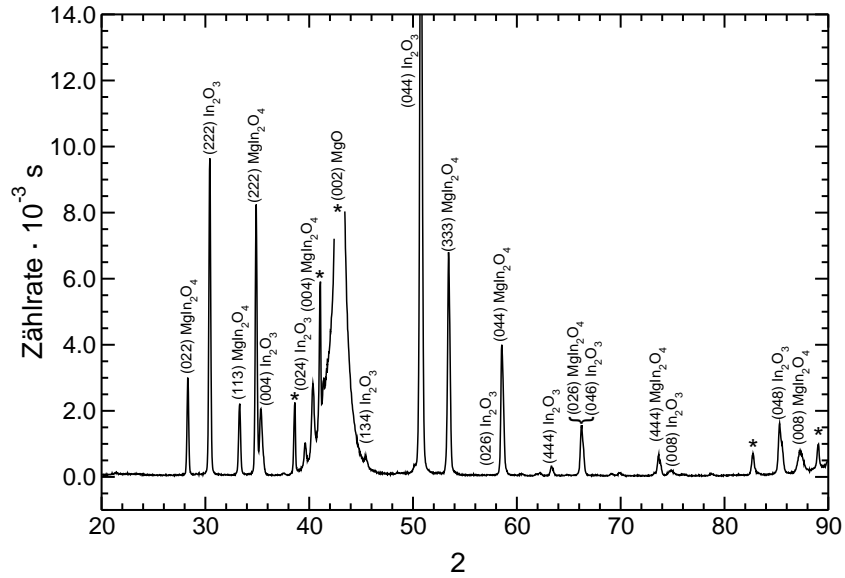


Abbildung 5.10: XRD von einer Probe nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 1320 °C ohne externes elektrisches Feld (Probe aus Abbildung 5.9). Die einzelnen Reflexe von In_2O_3 und MgIn_2O_4 sind indiziert. Die Sterne markieren Reflexe des (001) MgO-Substrates.

Experimente im externen elektrischen Feld. Die Proben zeigen nach der Reaktion bei 1320 °C bei Anlegen eines elektrischen Felds neben den Reflexen von übriggebliebenen In_2O_3 wieder die zusätzlichen Reflexe der entstandenen MgIn_2O_4 -Produktschicht (Abbildung 5.11). Daneben sind Reflexe von Platin zu finden, die von Elektrodenresten stammen. Die gemessenen Gitterparameter und die Halbwertsbreiten (FWHM) der Reflexe der übriggebliebenen In_2O_3 -Schichten und der neu entstandenen MgIn_2O_4 -Schichten haben sich in einem ähnlichen Maße wie bei den Referenzexperimenten verkleinert.

Die MgIn_2O_4 -Produktschicht ist wieder stark texturiert, die relativen Reflexintensitäten unterscheiden sich aber etwas von dem Referenzexperiment ohne externes elektrisches Feld. Die in der MgIn_2O_4 -Schicht hauptsächlich auftretenden Orientierungen sind:

- i) (111) MgIn_2O_4 || (001) MgO
- iii) (001) MgIn_2O_4 || (001) MgO
- ii) (011) MgIn_2O_4 || (001) MgO
- iv) (113) MgIn_2O_4 || (001) MgO
- v) (013) MgIn_2O_4 || (001) MgO (Überlappung mit In_2O_3 -Reflex?)

Die Intensitäten der Reflexe, die zu den Orientierungen i) und iii) gehören, sind gegenüber den Reflexen, die zu den übrigen Orientierungen ii), iv) und v) gehören, stark bevorzugt. Im Gegensatz zum Referenzexperiment tritt die Orientierung ii) merklich weniger auf. Für quantitative Aussagen sind allerdings nicht ausreichend XRD-Untersuchungen vorhanden.

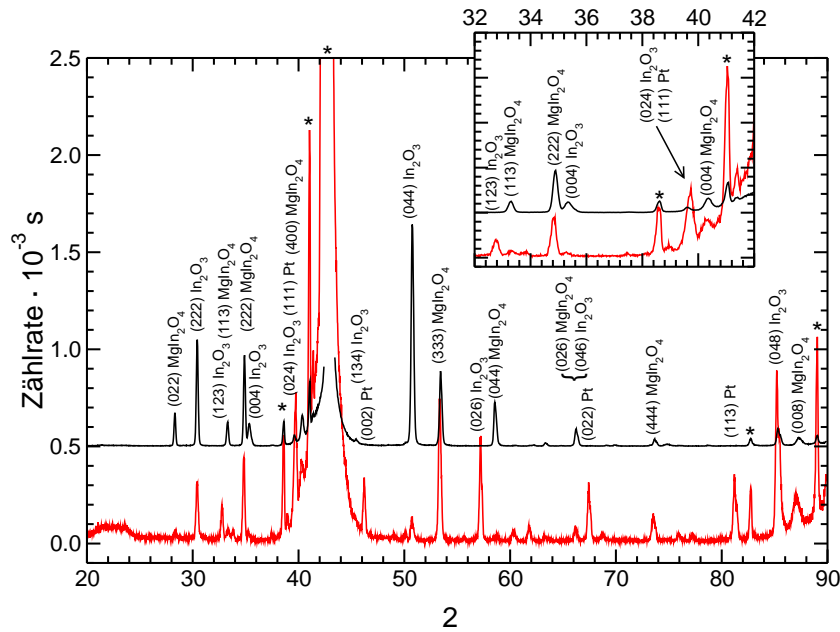


Abbildung 5.11: XRD einer Probe nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 1320 °C in einem äußeren elektrischen Feld von 100 V/Probenlänge (rot) und einer Referenzprobe (siehe Abbildung 5.10) ohne äußeres elektrisches Feld (schwarz). Das XRD der Referenzprobe wurde so skaliert, dass die (222) MgIn_2O_4 -Reflexe annähernd die gleiche Intensität haben. Die einzelnen Reflexe von In_2O_3 , MgIn_2O_4 und Pt sind indiziert. Die Sterne markieren Reflexe des (001) MgO-Substrates.

Bei den In_2O_3 -Schichten finden sich wieder ähnliche Vorzugsorientierungen wie vor der Reaktion:

- i) $(111) \text{In}_2\text{O}_3 \parallel (001) \text{MgO}$
- ii) $(011) \text{In}_2\text{O}_3 \parallel (001) \text{MgO}$
- iii) $(001) \text{In}_2\text{O}_3 \parallel (001) \text{MgO}$
- iv) $(012) \text{In}_2\text{O}_3 \parallel (001) \text{MgO}$
- v) $(023) \text{In}_2\text{O}_3 \parallel (001) \text{MgO}$ (Überlappung mit MgIn_2O_4 -Reflex?)

Die Orientierungen i), ii) und iii) bzw. iv) und v) sind wie im Referenzexperiment abhängig von der Dicke der ursprünglichen In_2O_3 -Schicht in unterschiedlichen Anteilen vorhanden. Je größer der bei der Reaktion umgesetzte Anteil der In_2O_3 -Schicht ist, um so stärker treten nach der Reaktion die Orientierungen iv) und v) verglichen mit i), ii) und iii) auf (Probe in Abbildung 5.10).

Charakterisierung der lokalen kristallinen Struktur mittels TEM und SAED

Reaktion im externen elektrischen Feld. Detailliertere Informationen über die kristallographischen Orientierungsbeziehungen zwischen den Ausgangsstoffen und der Produktschicht erhält man mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Elektronenbeugung (SAED).

Abbildung 5.12 zeigt eine Dunkelfeldaufnahme (DF) der Reaktionsschicht in einem Bereich ohne morphologische Besonderheiten. Zur Aufnahme wurde ein (220) -Reflex des MgIn_2O_4 -Korns mit $\vec{B} = [0\bar{1}1]$ verwendet. Der Vektor \vec{B} zeigt in die Strahlrichtung. Die drei MgIn_2O_4 -Körner (hell) in der Produktschicht haben jeweils diese Orientierung.

Abbildung 5.13 zeigt zwei Dunkelfeldaufnahmen (DF) der Reaktionsschicht in einem Bereich mit pilz- und keilförmige Phasengrenzstrukturen. Zur Aufnahme wurden ein (220) -Reflex von dem MgIn_2O_4 -Korn mit $\vec{B} = [001]$ von dem MgIn_2O_4 -Korn mit $\vec{B} = [33\bar{2}]$ verwendet. Im linken Bild erscheint daher das MgIn_2O_4 -Korn mit der ersten Orientierung hell und im rechten Bild das MgIn_2O_4 -Korn mit der zweiten Orientierung hell.

In Abbildung 5.13 und 5.12 können in der MgIn_2O_4 -Schicht einige der in den XRD-Untersuchungen gefundenen Orientierungen eindeutig wiedergefunden werden. In Abbildung 5.12 findet man drei zusammenhängende Kristallite mit der Orientierung i), in Abbildung 5.13 zwei MgIn_2O_4 -Kristallite mit den Orientierungen iii) und iv):

- i a) $(111) \text{MgIn}_2\text{O}_4 \parallel (001) \text{MgO}$
 $[0\bar{1}1] \text{MgIn}_2\text{O}_4 \parallel [100] \text{MgO} \parallel \vec{B}$
- iii) $(001) \text{MgIn}_2\text{O}_4 \parallel (001) \text{MgO}$
 $[100] \text{MgIn}_2\text{O}_4 \parallel [100] \text{MgO} \parallel \vec{B}$
- iv) $(113) \text{MgIn}_2\text{O}_4 \parallel (001) \text{MgO}$
 $[33\bar{2}] \text{MgIn}_2\text{O}_4 \parallel [100] \text{MgO} \parallel \vec{B}$

Bei dem MgIn_2O_4 -Kristallit in Abbildung 5.13 und bei dem rechten MgIn_2O_4 -Kristallit in Abbildung 5.12 werden die Orientierungen i a) und iii) genau eingehalten. Die Fehlorientierung zwischen der (111) MgIn_2O_4 -Ebene bzw. der (001)

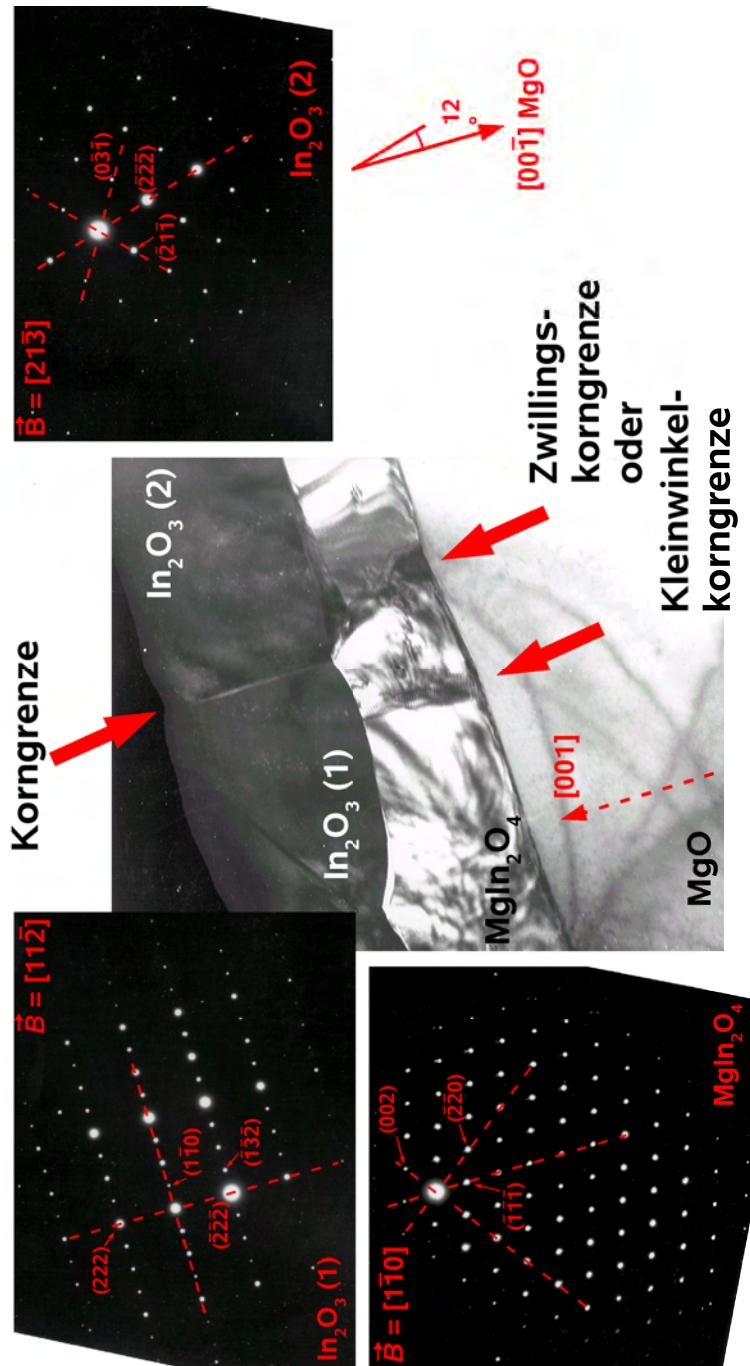


Abbildung 5.12: Dunkelfeldaufnahme eines Schichtbereichs mit (111)-orientiertem MgIn_2O_4 . Auch die direkt aufstehenden In_2O_3 -Körner haben eine (111)-Orientierung.

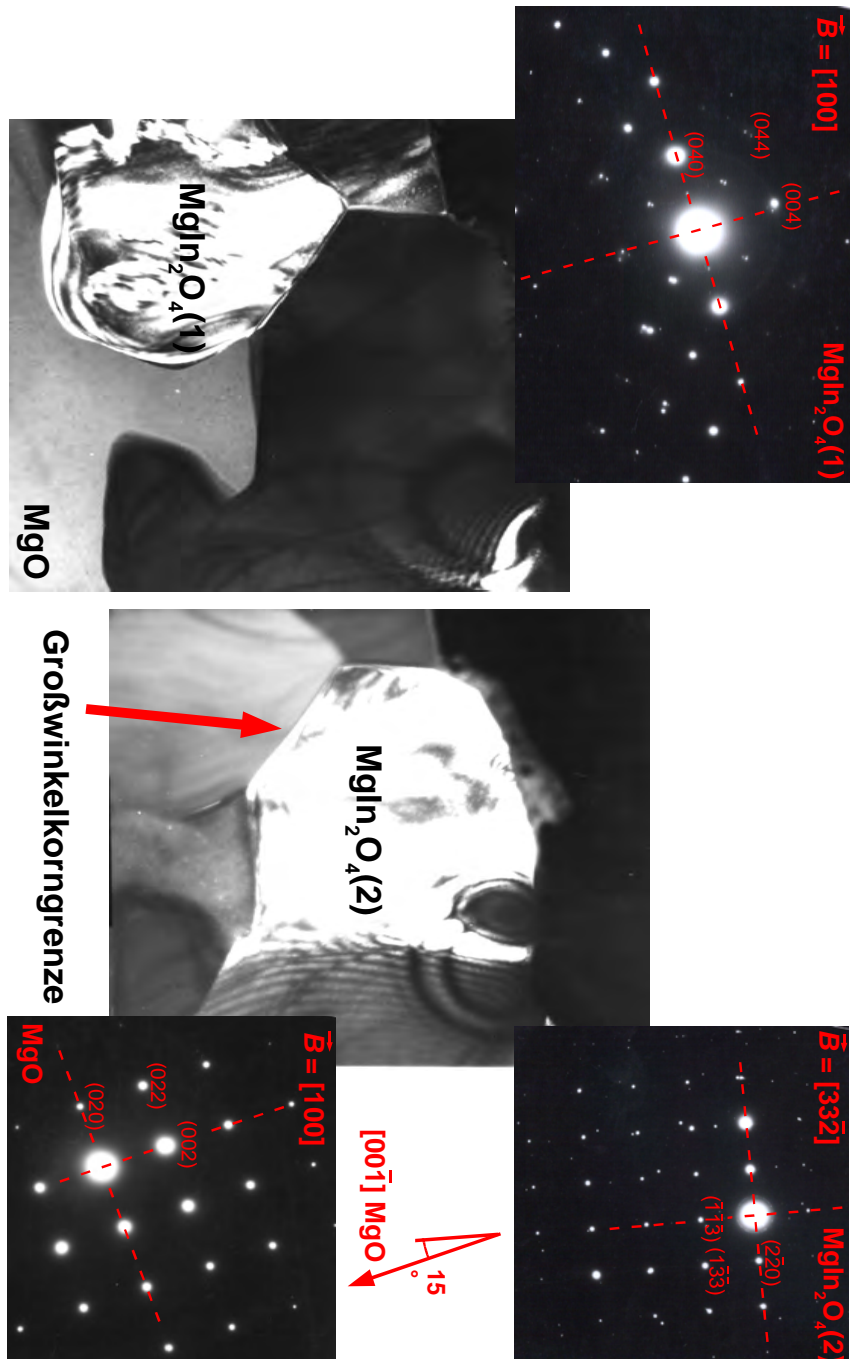


Abbildung 5.13: Dunkelfeldaufnahmen der $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4$ -Phasengrenze und SAED des MgO -Substrats ("Pfliz") und der angrenzenden MgIn_2O_4 -Körner. Für die linke Dunkelfeldaufnahme wurde ein (220) -Reflex von einem MgIn_2O_4 -Kristallit mit der Orientierung iii), $(001) \text{MgO} \parallel (001)$ MgIn_2O_4 und für die rechte Dunkelfeldaufnahme von einem MgIn_2O_4 -Kristallit mit der Orientierung i), $(001) \text{MgO} \parallel (111) \text{MgIn}_2\text{O}_4$, gewählt.

MgIn₂O₄-Ebene und dem (001) MgO-Substrat ist jeweils kleiner als 1°. Beim linken MgIn₂O₄-Kristallit mit der Orientierung iv) ist die (113) MgIn₂O₄-Ebene um etwa 15° gegenüber der (001) MgO-Ebene verkippt.

Für die In₂O₃-Schicht findet man in Abbildung 5.12 nur eine der Orientierungsbeziehungen zum MgO-Substrat, die bereits aus den XRD-Untersuchungen bekannt ist. Die beiden In₂O₃-Kristallite direkt oberhalb der drei hell abgebildeten MgIn₂O₄-Kristallite zeigen zwei azimuthal verdrehte Varianten der Orientierung i):

- i a) (111) In₂O₃ || (001) MgO
 $[11\bar{2}]$ In₂O₃ || $[100]$ MgO || \vec{B}
 (oder $[\bar{1}\bar{1}2]$ In₂O₃ || $[100]$ MgO || \vec{B} , ununterscheidbar)
 i b) (111) In₂O₃ || (001) MgO
 $[21\bar{3}]$ In₂O₃ || $[100]$ MgO || \vec{B}

Beim rechten In₂O₃-Kristallit wird die Orientierung i a) sehr genau eingehalten. Die Fehlorientierung zwischen der (111) In₂O₃-Ebene und dem (001) MgO-Substrat ist kleiner als 1°. Beim linken In₂O₃-Kristallit mit der Orientierung i b) ist die (111) In₂O₃-Ebene um etwa 12° gegenüber der (001) MgO-Ebene verkippt.

Die in Abbildung 5.12 mit dem oberen roten Pfeil markierte Grenzfläche zwischen den beiden In₂O₃-Körnern ist aufgrund der unterschiedlichen azimuthalen Verdrehungen als Großwinkelkorngrenze einzuordnen. Die Fehlorientierung des zweiten In₂O₃-Korns wurde beim Nukleations- und Wachstumsprozess teilweise auf das sich darunter befindliche MgIn₂O₄-Korn übertragen. Die daraus resultierenden Kleinwinkel- oder Zwillingskorngrenzen zwischen den MgIn₂O₄-Körnern sind mit den beiden unteren roten Pfeilen markiert.

Zur Darstellung der Beziehungen zwischen den kristallographischen Orientierungen der Kristallite in den In₂O₃- und MgIn₂O₄-Schichten und den beobachteten morphologischen Besonderheiten sind zusätzliche Dunkelfeldaufnahmen (DF) von Schichtbereichen mit pilz- und keilförmigen Phasengrenzstrukturen angefertigt worden (Abbildung 5.14 und 5.15).

In den Abbildungen 5.13 (links) und 5.14 (DF, links) sind die MgIn₂O₄-Körner mit der Orientierung iii), (001) MgIn₂O₄ || (001) MgO, jeweils hell dargestellt. In den Abbildungen 5.13 (rechts) und 5.15 (DF, links) sind dagegen die MgIn₂O₄-Körner mit der Orientierung iv), (113) MgIn₂O₄ || (001) MgO, bzw. i), (111) MgIn₂O₄ || (001) MgO, hell dargestellt.

Die pilzartigen Strukturen sind in diesen Fällen immer direkt benachbart mit Korngrenzen in der MgIn₂O₄-Schicht zwischen Kristalliten mit den Orientierungen i), (111) MgIn₂O₄ || (001) MgO, bzw. der Orientierung iv), (113) MgIn₂O₄ || (001) und der Orientierung iii), (001) MgIn₂O₄ || (001) MgO. Die in den Abbildungen 5.14, 5.15 und 5.13 jeweils mit roten Pfeilen markierten Korngrenzen sind daher alle Großwinkelkorngrenzen. Die pilz- und keilartigen Strukturen stehen immer in direkter Verbindung zu einer oder mehreren Großwinkelkorngrenzen. Die Kleinwinkelkorngrenzen in der MgIn₂O₄-Schicht stehen nie im Zusammenhang mit den pilz- oder keilartigen Strukturen, sondern befinden sich in den Bereichen ohne morphologische Besonderheiten (Abbildung 5.15).

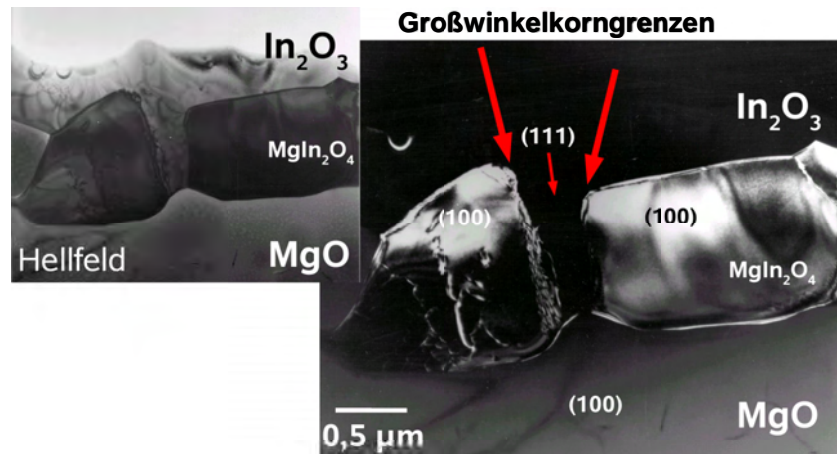


Abbildung 5.14: Hellfeldaufnahme (links) und Dunkelfeldaufnahme (rechts) der MgO/MgIn₂O₄-Phasengrenze. MgO beginnt durch die MgIn₂O₄-Schicht hindurchzuwachsen. Für die Dunkelfeldaufnahme wurde ein (220)-Reflex eines MgIn₂O₄-Kristallits mit der Orientierung iii), (100) MgIn₂O₄ || (100) MgO, gewählt.

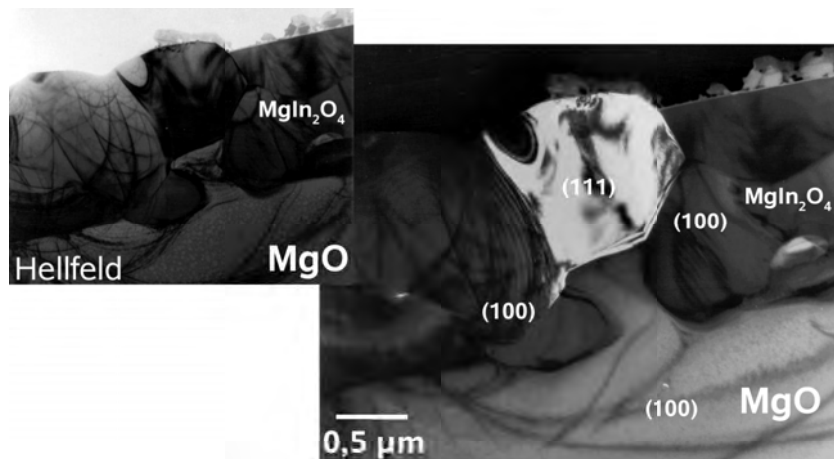
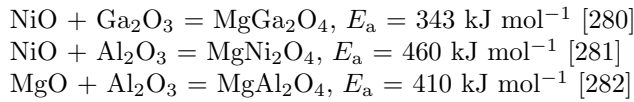


Abbildung 5.15: Hellfeldaufnahme (links) und Dunkelfeldaufnahme (rechts) der MgO/MgIn₂O₄-Phasengrenze. Für die Dunkelfeldaufnahme wurde ein (220)-Reflex eines MgIn₂O₄-Kristallits mit der Orientierung i), (111) MgIn₂O₄ || (100) MgO, gewählt.

5.2.4 Diskussion

Reaktionskinetik und mittlere Überförungsverhältnisse der Kationen

Aktivierungsenergie für die MgIn_2O_4 -Bildung aus MgO und In_2O_3 . Verglichen mit anderen spinellbildenden Systemen ist die gemessene Aktivierungsenergie E_a von $(810 \pm 220) \text{ kJ mol}^{-1}$ für diese heterogene Festkörperreaktion ungewöhnlich hoch:



Die Temperaturabhängigkeit von k_{Tam} entsprechend Gleichung (5.22) und damit die Größe der Aktivierungsenergie wird von der annähernd linearen Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}$ (über die Reaktionsentropie $\Delta_R S_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}$) und von der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der gekoppelten ionischen Leitfähigkeiten $\frac{\sigma_{\text{Mg}^{2+}}\sigma_{\text{In}^{3+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}}$ bestimmt (über die Migrationsenthalpien der Mg^{2+} - und In^{3+} -Ionen). Es liegt daher nahe zu vermuten, dass der größte Teil von E_a auf die Migrationsenthalpien der Kationen in der Spinellschicht zurückzuführen ist, insbesondere auf eine hohe Migrationsenthalpie für die relativ großen In^{3+} -Ionen.

Wachstumskinetik der MgIn_2O_4 -Schicht. Für das Referenzexperiment ohne externes elektrisches Feld findet man innerhalb des untersuchten Zeitbereichs ein parabolisches Wachstumsgesetz. Für alle untersuchten Produktschichtdicken $\geq 200 \text{ nm}$ liegt daher eine diffusionskontrollierte Reaktionskinetik vor.

Die Spinellbildung in einem externen elektrischen Feld wird gegenüber dem Referenzexperiment deutlich beschleunigt, wenn sich die Kathode auf der Seite mit dem dreiwertigen Oxid befindet. Dies entspricht den auf der linearen Transporttheorie basierenden Überlegungen. Der Übergang zwischen einem (quasi-)parabolischen Wachstum für kleine Produktschichtdicken und einem linearen Wachstum kann allerdings bei den gewählten experimentellen Parametern nicht beobachtet werden.

Ein bemerkenswertes Ergebnis der kinetischen Untersuchungen ist das sehr große kationische Überförungsverhältnis $\frac{\sigma_{\text{In}^{3+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}}$ der In^{3+} -Ionen von mehr als 50%, gemittelt über die ganze Probe. Das Ergebnis erhält man aus zwei voneinander unabhängigen Auswertungswegen.

Gewöhnlicherweise ist die Überförungszahl der dreiwertigen Kationen in Spinellen kleiner als die der zweiwertigen Kationen [283]. Der Ionenradius ($\text{CN} = 6$) von In^{3+} -Ionen ist mit 80 pm deutlich größer als der von Mg^{2+} -Ionen mit 72 pm [235, 237, 238]. Das Ergebnis weist auf schnelle Leitungspfade für die In^{3+} -Ionen hin, die parallel zur Volumenleitung liegen und so die gemessene mittlere Überförung für In^{3+} vergrößern. Die Messung bestätigt damit auch eine gleichlautende Vermutung von Schmalzried, allein basierend auf Überlegungen zu der ungewöhnlichen Phasengrenzmorphologie dieses Systems [284].

Kristalline Struktur der Schichten

Lokale kristalline Struktur der Eduktschicht. Die In_2O_3 -Schichten scheiden sich bei der Präparation mittels gepulster Laserdeposition bei einer Substrattemperatur von $500\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Hintergrundgasdruck von $2,0 \cdot 10^{-2}$ mbar sofort kristallin und orientiert ab. Es gibt allerdings für die In_2O_3 -Kristallite mehr als eine bevorzugte Orientierung auf einem (100)-orientierten MgO-Substrat. Aus der Reflexverschmälerung und -intensivierung bei weiterem Auslagern ($500\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h) kann man schließen, dass lediglich die einzelnen einkristallinen Bereiche weiter wachsen. Die bevorzugten Orientierungen bleiben erhalten.

In den bei $1320\text{ }^\circ\text{C}$ reagierten Proben, für die Referenz wie für die Reaktion im elektrischen Feld, finden sich in XRD-Untersuchungen für die verbleibende In_2O_3 -Schicht die gleichen Orientierungen wie vor der Reaktion. Aus den XRD, TEM und SAED-Untersuchungen ergeben sich folgende Orientierungen:

- i a) $(111)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$ $[11\bar{2}]\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel [100]\text{ MgO}$
 (oder $[\bar{1}\bar{1}2]\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel [100]\text{ MgO} \parallel \vec{B}$, ununterscheidbar)
- i b) $(111)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$ $[21\bar{3}]\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel [100]\text{ MgO}$
- ii) $(011)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$
- iii) $(001)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$
- iv) $(012)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$
- v) $(023)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$ (Überlappung mit MgIn_2O_4 -Reflex?)

Entsprechend der vierzähligen Symmetrie der (001) MgO-Ebene und der dreizähligen Symmetrie der (111) In_2O_3 -Ebene muss es für die Orientierung i) bei Vernachlässigung einer gegenseitigen Verkipfung insgesamt vier azimuthal um 90° verdrehte Varianten geben. Es gibt daher noch zwei weitere Varianten, die nicht in den verfügbaren TEM-Aufnahmen zu finden sind. Für die Orientierung ii) sollte man aufgrund der zweizähligen Symmetrie der (011) In_2O_3 -Ebene zwei azimuthal um 180° verdrehte Varianten finden. Im Falle der Orientierung iii) existiert nur eine Variante, da die (001) In_2O_3 -Ebene ebenfalls eine vierzählige Symmetrie hat.

Zur kristallografischen Orientierung und Textur von In_2O_3 -Dünnschichten auf (100) MgO-Substraten sind bereits Untersuchungen in der Literatur zu finden [260, 267]. In den Untersuchungen, die zum einen an mittels Elektronenstrahlverdampfung und zu anderen an mittels PLD hergestellten Proben durchgeführt wurden, wächst In_2O_3 in den Orientierung $(111)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$ und $(001)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$ auf einer (001) MgO-Oberfläche auf. Die Orientierungen ii), iv) und v) aus den TEM/SAED-Untersuchungen werden nicht bestätigt. Es werden folgende azimuthale Varianten angegeben:

- $(111)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$ $[0\bar{1}1]\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel [110]\text{ MgO}$
- $(111)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$ $[01\bar{1}]\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel [110]\text{ MgO}$
- $(111)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$ $[\bar{1}01]\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel [1\bar{1}0]\text{ MgO}$
- $(111)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$ $[10\bar{1}]\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel [1\bar{1}0]\text{ MgO}$
- $(001)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$ $[001]\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel [001]\text{ MgO}$

Die Orientierung $(111)\text{ In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{ MgO}$ ist in den angegebenen Studien im allgemeinen bevorzugt. Die Fehlorientierung der Kristallite und der Anteil der

Orientierung (001) In_2O_3 \parallel (001) MgO hängt von der Substrattemperatur ab [267]. Je höher die Temperatur, desto größer der Anteil der ersten Orientierung. Die Fehlpassungen für die Orientierungen betragen jeweils $-0,11\%$ ¹⁰.

Die in den TEM/SAED-Untersuchungen gefundene Variante i b) mit der azimuthalen Ausrichtung $[21\bar{3}] \text{In}_2\text{O}_3 \parallel [100] \text{MgO}$ entspricht annähernd der Variante aus der Literatur mit der azimuthalen Ausrichtung $[01\bar{1}] \text{In}_2\text{O}_3 \parallel [110] \text{MgO}$. Die Verdrehung in der Substratebene beträgt nur $4,1^\circ$. Die in den TEM/SAED-Untersuchungen gefundene Variante i a) mit der azimuthalen Ausrichtung $[11\bar{2}] \text{In}_2\text{O}_3 \parallel [100] \text{MgO}$ unterscheidet sich von allen in der Literatur angegebenen Varianten um $11,0^\circ$. Das Auftreten dieser Varianten wird in der Literatur nicht bestätigt.

In der Literatur werden für die Orientierung (111) $\text{In}_2\text{O}_3 \parallel (100) \text{MgO}$ nur Varianten beschrieben, bei denen die Gittervektoren $[0\bar{1}1]$, $[01\bar{1}]$, $[\bar{1}01]$ und $[10\bar{1}]$ des In_2O_3 parallel zu den Gittervektoren $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$ des MgO ausgerichtet sind. Die zweite denkbare Möglichkeit, bei der die Gittervektoren $[0\bar{1}1]$ und $[01\bar{1}]$ bzw. $[11\bar{2}]$ und $[\bar{1}\bar{1}2]$ des In_2O_3 parallel zu den Gittervektoren $[100]$ und $[010]$ des MgO gerichtet sind, wird in den Studien nicht gefunden. Die Fehlpassung für diese Varianten ist mit $1,92\%$ auch deutlich größer¹¹.

Das Auftreten der zusätzlichen Orientierungen iv) und v) kann auf orientierungsabhängige Nukleations- und Wachstumsgeschwindigkeiten zurückgeführt werden. Auf einer (100) MgO-Oberfläche entstehen bevorzugt In_2O_3 -Kristallite mit den Orientierungen i), ii) und iii). In dünneren Schichten wachsen daher zunächst nur Kristallite mit diesen Orientierungen. Farrer et al. findet in EBSD-Untersuchungen vergleichbarer Dünnschichtproben in der Nähe der Grenzfläche $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ nur diese Orientierungen [260]. Die Kristallite dieser Orientierungen reichen in μm -dicken Schichten in der Regel nicht bis zur Oberfläche. Beim weiteren Schichtwachstum entstehen irgendwann andere Orientierungen wie iv) und v), die dann die ursprünglichen Orientierungen i), ii) und iii) verdrängen.

In den bei 1320°C reagierten Proben, für die Referenz wie für die Reaktion im elektrischen Feld, finden sich in XRD-Untersuchungen für die verbleibende In_2O_3 -Schicht die gleichen Orientierungen wie vor der Reaktion. Im Mittel hat aber der Anteil der Orientierungen i), ii) und iii) abgenommen. Dies kann ebenfalls damit erklärt werden, dass sich die Kristallite mit den Orientierungen i), ii) und iii) bevorzugt direkt an der Phasengrenze $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ befinden und so zuerst mit dem MgO zu MgIn_2O_4 abreagieren.

¹⁰Die Elementarzelle des In_2O_3 (Bixbyit-Struktur) geht formal aus der CaF_2 -Struktur durch Verdoppeln des Gitterparameters (verachtfachen der Elementarzelle und Entfernen von 16 Anionen) hervor. Um bei der Berechnung der Fehlpassung f pro Struktureinheit gleich viele mit Anionen (oder Kationen) besetzte Ebenen zu berücksichtigen, muss mit der verdoppelten Gitterkonstante des MgO gerechnet werden. Unter der Annahme einer 5:6-Kommensurabilität beträgt die Fehlpassung f für die in der Literatur [260, 267] angegebenen Orientierungen:

$$f = 2 \frac{5 \cdot 10,118 \text{ \AA} - 6 \cdot 2 \cdot 4,2112 \text{ \AA}}{5 \cdot 10,118 \text{ \AA} + 6 \cdot 2 \cdot 4,2112 \text{ \AA}} \cdot 100\% \approx -0,11\%$$

¹¹Unter der Annahme einer 3:5-Kommensurabilität betrüge die Fehlpassung f :

$$f = 2 \frac{3 \cdot \sqrt{2} \cdot 10,118 \text{ \AA} - 5 \cdot 2 \cdot 4,2112 \text{ \AA}}{3 \cdot \sqrt{2} \cdot 10,118 \text{ \AA} + 5 \cdot 2 \cdot 4,2112 \text{ \AA}} \cdot 100\% \approx 1,92\%$$

Lokale kristalline Struktur der Produktschicht. In den bei 1320 °C reagierte Proben, für die Referenz wie für Reaktion im elektrischen Feld, finden sich in XRD-Untersuchungen für die neu entstandene MgIn_2O_4 -Schicht bis auf relative Intensitätsunterschieden die gleichen Orientierungen. Zusammengefasst mit den detaillierteren TEM und SAED-Untersuchungen erhält man:

- i a) $(011) \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel (001) \text{ MgO}$
 $[0\bar{1}1] \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel [100] \text{ MgO}$
- ii) $(011) \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel (001) \text{ MgO}$
- iii) $(001) \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel (001) \text{ MgO}$
 $[100] \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel [100] \text{ MgO}$
- iv) $(113) \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel (001) \text{ MgO} \quad [3\bar{3}\bar{2}] \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel [100] \text{ MgO}$
- v) $(013) \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel (001) \text{ MgO}$ (Überlappung mit In_2O_3 -Reflex?)

Aufgrund der vierzähligen Symmetrie der (001) MgO-Ebene und der dreizähligen Symmetrie der (111) MgIn_2O_4 -Ebene kann man für die Orientierung i) insgesamt vier azimuthal um 90° verdrehte Varianten erwarten. Es muss daher noch drei weitere Varianten geben, die nicht in den verfügbaren TEM-Aufnahmen zu finden sind¹².

Prinzipiell können die in der (111)-Ebene des MgIn_2O_3 liegenden Gittervektoren $[011]$ und $[0\bar{1}1]$ parallel zu den in der (001)-Ebene des MgO liegenden Gittervektoren $[100]$ und $[010]$ oder parallel zu den Gittervektoren $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$ liegen. Die zweite Möglichkeit findet man in der Literatur für In_2O_3 auf (001) MgO [260,267]. Die in den vorliegenden TEM- und SAED-Untersuchungen gefundene Variante i a) deutet aber auf die erste Möglichkeit hin. Für die erste Möglichkeit beträgt die Fehlpassung zwischen dem MgO- und dem MgIn_2O_4 -Gitter nur -0,59%¹³. Für die zweite Möglichkeit ist sie mit 5,11% deutlich größer¹⁴.

Für die Orientierung ii) sollten aufgrund der zweizähligen Symmetrie der (011) MgIn_2O_4 -Ebene zwei azimuthal um 180° verdrehte Varianten existieren. Im Falle der Orientierung iii) kann es nur eine Variante geben, da die (001) MgIn_2O_4 -Ebene ebenfalls eine vierzählige Symmetrie hat.

Zur kristallografischen Orientierung und Textur der MgIn_2O_4 -Reaktionsschichten findet man ebenfalls Untersuchungen in der Literatur, allerdings an

¹²Die vier denkbaren, jeweils um 90° azimuthal verdrehten Varianten lauten:

- i a) $(111) \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel (100) \text{ MgO} \quad [0\bar{1}1] \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel [100] \text{ MgO}$
- i b) $(111) \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel (100) \text{ MgO} \quad [0\bar{1}1] \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel [010] \text{ MgO}$
- i c) $(111) \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel (100) \text{ MgO} \quad [01\bar{1}] \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel [100] \text{ MgO}$
- i d) $(111) \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel (100) \text{ MgO} \quad [01\bar{1}] \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel [010] \text{ MgO}$

¹³Unter der Annahme einer 2:3-Kommensurabilität beträgt die Fehlpassung:

$$f = 2 \frac{2 \cdot \sqrt{2} \cdot 8,864 \text{ \AA} - 3 \cdot 2 \cdot 4,2112 \text{ \AA}}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot 8,864 \text{ \AA} + 3 \cdot 2 \cdot 4,2112 \text{ \AA}} \cdot 100\% \approx -0,59\%$$

¹⁴Unter der Annahme einer 1:2-Kommensurabilität beträgt die Fehlpassung:

$$f = 2 \frac{\sqrt{2} \cdot 8,864 \text{ \AA} - \sqrt{2} \cdot 2 \cdot 4,2112 \text{ \AA}}{\sqrt{2} \cdot 8,864 \text{ \AA} + \sqrt{2} \cdot 2 \cdot 4,2112 \text{ \AA}} \cdot 100\% \approx 5,11\%$$

Proben, die durch Reaktion von MgO mit In₂O₃-Dampf entstanden sind. Es wird nur über eine einzige Orientierung berichtet [265, 266, 268, 285, 286]:

$$\begin{array}{l} (100) \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel (100) \text{ MgO} \\ [001] \text{ MgIn}_2\text{O}_4 \parallel [001] \text{ MgO} \end{array}$$

Für diese Orientierung liegt zwischen den Gittern des MgO und MgIn₂O₄ eine Fehlpassung von 5,11% vor¹⁵. Die Orientierung (100) MgIn₂O₄ \parallel (100) MgO kann in den XRD- und TEM/SAED-Untersuchungen der reagierten Referenzproben wie auch in XRD- und TEM/SAED-Untersuchungen der in einem externen elektrischen Feld reagierten Proben als Orientierung iii) wiedergefunden werden. Neben der Orientierung iii) finden sich aber auch die weiteren Orientierungen i) und ii) sowie in kleineren Anteilen noch die Orientierungen iv) und v), die in der Literatur nicht erwähnt werden. Insbesondere die Orientierung i), (111) MgIn₂O₄ \parallel (100) MgO, ist in allen reagierten Proben mengenmäßig am häufigsten vorzufinden.

Die Bedingungen für die Nukleation der MgIn₂O₄-Reaktionsschicht in den angegebenen Literaturreferenzen ist nicht direkt vergleichbar mit denen in den hier vorliegenden Untersuchungen. Eine mögliche Erklärung für die von der Literatur abweichenden Beobachtungen wäre, dass bei der Reaktion von In₂O₃-Dampf mit der (100) MgO-Oberfläche aufgrund der Oberflächenenergien bevorzugt gleich orientierte MgIn₂O₄-Keime entstehen.

In der Grenzfläche zwischen MgO und In₂O₃ ergibt sich die gesamte Oberflächenenergie für ein MgIn₂O₄-Nukleationszentrum aber aus dem Kontakt zu beiden Phasen. Ein zusätzlicher dirigierender Einfluß der Textur der In₂O₃-Eduktsschicht auf die Orientierung der Nukleationskeime und damit auf die Textur der aufwachsenden MgIn₂O₄-Schicht ist daher in Betracht zu ziehen.

In den mittels PLD aufgewachsenen In₂O₃-Schichten findet man an der MgO/In₂O₃-Phasengrenze die Orientierungen (111) In₂O₃ \parallel (100) MgO, (100) In₂O₃ \parallel (100) MgO und (110) In₂O₃ \parallel (100) MgO. Es ist anzunehmen, dass das MgIn₂O₄ in einer dem angrenzenden In₂O₃-Kristallit gleichen oder angepassten Orientierung entsteht. In Abbildung 5.12 ist ein Bereich in einer im elektrischen Feld reagierten Probe zu sehen, wo (111)-orientierte MgIn₂O₄-Kristallite direkt an gleichfalls (111)-orientierte In₂O₃-Kristallite angrenzen. In₂O₃-Kristallite mit der Orientierung (111) In₂O₃ \parallel (100) MgO lassen das MgIn₂O₄ bevorzugt in der Orientierung (111) MgIn₂O₄ \parallel (100) MgO aufwachsen.

Lokale Reaktionskinetik und innere Grenzflächen. Die in dem vorangehenden Abschnitt beschriebenen Korngrenzen in der MgIn₂O₄-Produktschicht zwischen unterschiedlichen Orientierungen i), ii) und iii) stellen schnelle Diffusions- bzw. Transportpfade für die Mg²⁺- und die In³⁺-Kationen dar. Für das Referenzexperiment ohne externes elektrisches Feld und für die Reaktion unter Einfluss eines externen elektrischen Feldes hat der schnelle lokale Ionentransport

¹⁵Unter der Annahme einer 1:1-Kommensurabilität beträgt die Fehlpassung f [265, 266, 268, 285, 286]:

$$f = 2 \frac{8,864 \text{ \AA} - 2 \cdot 4,2112 \text{ \AA}}{8,864 \text{ \AA} + 2 \cdot 4,2112 \text{ \AA}} \cdot 100\% \approx 5,11\%$$

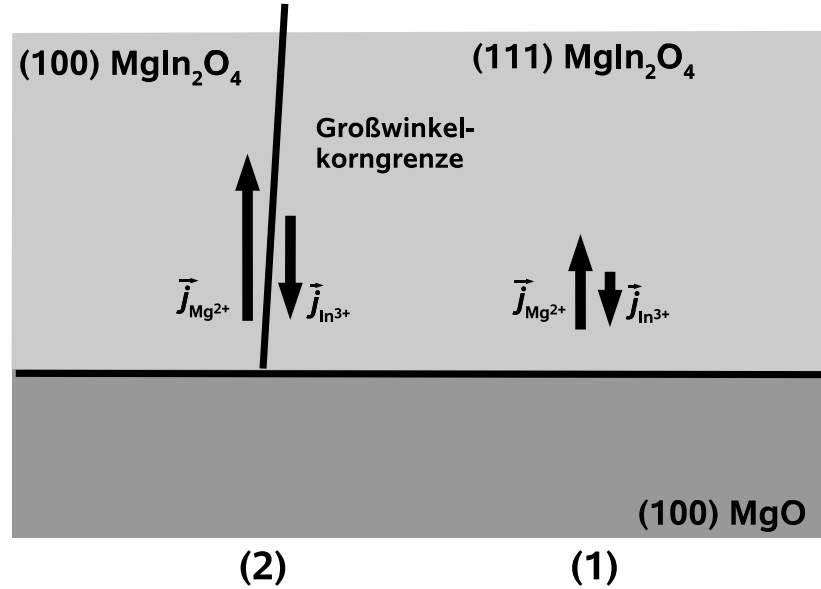


Abbildung 5.16: Kationentransport in der Reaktionsschicht im Fall der Abwesenheit eines äußeren elektrischen Felds in Korngrenzen (2) und im Volumen (1). In den verschiedenen Transportpfaden liegen für die Kationen jeweils unterschiedliche Partialleitfähigkeiten vor. Dies führt zu lokal unterschiedlichen Produktbildungskinetiken und Phasengrenzbewegungen.

aber deutlich unterschiedliche Auswirkungen auf die lokale Phasengrenzmorphologie.

Im Referenzexperiment ohne externes elektrisches Feld hängt entsprechend Gleichung (5.21) die Wachstumsgeschwindigkeit $d(\Delta x_{\text{MgIn}_2\text{O}_4})/dt$ der Produktschicht einzig von der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^\circ$ (chemische Triebkraft) und den über die Nernst-Planck-Kopplung der Kationenflüsse $\vec{j}_{\text{Mg}^{2+}}$ und $\vec{j}_{\text{In}^{3+}}$ miteinander verbundenen Partialleitfähigkeiten $\sigma_{\text{Mg}^{2+}}$ und $\sigma_{\text{In}^{3+}}$ ab. Die in den SEM-Untersuchungen in Abbildung 5.6 gefundene vergrößerte Schichtdicke in der Nähe von Korngrenzen ist zum einen damit zu erklären, dass die Partialleitfähigkeiten der Kationen lokal erhöht sind und somit eine beschleunigte Wachstumskinetik vorliegt. Aufgrund der weiterhin geltenden Nernst-Planck-Kopplung liegen die Kationenflüsse $\vec{j}_{\text{Mg}^{2+}}$ und $\vec{j}_{\text{In}^{3+}}$ entsprechend der Stöchiometrie der Gesamtreaktion immer im Verhältnis 1:2 vor (Abbildung 5.16). Zum anderen entsteht die Produktphase bevorzugt an den Stellen der $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$ -Phasengrenze, wo Korngrenzen der In_2O_3 -Eduktsschicht enden.

In den Experimenten mit einem äußeren elektrischen Feld findet man in den SEM-Untersuchungen, dass sich die Stellen, an denen MgO durch die Produktschicht einwächst und teilweise in Kontakt mit der In_2O_3 -Schicht tritt, in der Regel in der Nähe von Korngrenzen in der Produktschicht befinden (Abbildung 5.7). Im Kontakt mit der In_2O_3 -Schicht breitet sich das MgO in die $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$ -Phasengrenze häufig pilzartig weiter aus.

Die TEM- und SAED-Untersuchungen bestätigen den Zusammenhang mit Großwinkelkorngrenzen und zeigen, dass Kleinwinkelkorngrenzen oder Zwillingsgrenzen ohne Einfluss auf die Morphologie bleiben (Abbildungen 5.12, 5.13, 5.14 und 5.15). In diesen Bereichen wandert die $\text{MgIn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$ -Grenzfläche schneller in Richtung Kathode als an anderen Bereichen der Probe ohne Großwinkelkorngrenzen.

Es ist naheliegend, dass die beobachteten morphologischen Besonderheiten direkt mit den Transporteigenschaften der Großwinkelkorngrenzen zusammenhängen. Eine alternative Erklärung ist das Auftreten von sogenannten selbstverstärkenden morphologischen Instabilitäten. Die lokale Geschwindigkeit, mit der sich eine Phasengrenze durch reaktive Prozesse und Transportprozesse bewegt, wird von Schmalzried und Martin im Rahmen der morphologischen Stabilitätsanalyse durch den sogenannten reaktiven (reaktionsratenbestimmenden) Fluss beschrieben [93, 264, 287]. Der reaktive Fluss begrenzt die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion. Morphologische Instabilitäten treten auf, wenn sich der reaktive Fluss in der Phase mit der niedrigeren Leitfähigkeit befindet und diese in der Bewegungsrichtung der Reaktionsfront liegt. Jede Störung in der anfangs planaren Grenzfläche bewirkt in der in Bewegungsrichtung liegenden, schlechter leitenden Phase eine deutliche Vergrößerung des lokalen elektrischen Feldgradienten. Der damit ebenfalls lokal erhöhte, ratenbestimmende Fluss vergrößert selbstverstärkend die ursprüngliche Störung. Wenn sich der reaktive Fluss in der Phase mit der höheren Leitfähigkeit befindet und diese in der Bewegungsrichtung der Reaktionsfront liegt, bewegt sich die Phasengrenze morphologisch stabil. Jede Störung in der planaren Grenzfläche bewirkt eine Erniedrigung des lokalen Feldgradienten in der entgegen der Bewegungsrichtung liegenden, schlechter leitenden Phase. Dies hat eine lokale Verkleinerung des reaktiven Flusses und somit eine Dämpfung der Störung zur Folge.

Im Fall der $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4$ -Phasengrenze wird die Grenzflächengeschwindigkeit $\vec{v}_{\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4}$ von dem Fluss $\vec{j}_{\text{Mg}^{2+}}$ der Mg^{2+} -Ionen und dem Fluss $\vec{j}_{\text{In}^{3+}}$ der In^{3+} -Ionen in der MgIn_2O_4 -Phase begrenzt. Für die Partialleitfähigkeit von Mg^{2+} in MgO findet man in der Literatur für eine Temperatur von 1300°C Werte um $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ [273–276]. Für MgIn_2O_4 sind keine Daten für die Partialleitfähigkeiten von Mg^{2+} und In^{3+} verfügbar, doch ergeben sich aus der hier in den Referenzexperimenten bestimmten Tamman-Konstanten k_{Tam} und einer Abschätzung für die freie Reaktionsenthalpie der Spinellbildung für beide Leitfähigkeiten Werte im Bereich von $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$. Aufgrund der in MgO und MgIn_2O_4 vorliegenden sehr großen elektronischen Überföhrungszahlen wird der elektrische Potentialgradient aber von dem Strom elektronischer Ladungsträger bzw. von den elektronischen Leitfähigkeiten bestimmt. Die elektronische Leitfähigkeit von MgIn_2O_4 ist bei der Versuchstemperatur mit etwa $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ etwa vier Größenordnungen höher als die entsprechende elektronische Leitfähigkeit von MgO mit etwa $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Der elektrische Potentialgradient im MgIn_2O_4 sollte deutlich kleiner sein als der elektrische Potentialgradient im MgO . Störungen in der anfangs planaren $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4$ -Grenzfläche sollten nicht zu einer lokalen Vergrößerung des elektrischen Potentialgradienten im MgIn_2O_4 und zu einer Verstärkung des lokalen reaktiven Flusses föhren.

Das im Experiment bestimmte ungewöhnlich hohe Überföhrungsverhältnis für die In^{3+} -Ionen in der MgIn_2O_4 -Schicht lässt darauf schließen, dass die

in der Nähe der morphologischen Besonderheiten beobachteten Großwinkelkorngrenzen schnelle Diffusionspfade für den In^{3+} -Transport darstellen [284]. Über die gesamte Reaktionsfront gemittelt ergibt sich so ein erhöhtes ionisches Überführungsverhältnis $\sigma_{\text{In}^{3+}}/(\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}})$ der In^{2+} -Ionen.

Wenn die beobachteten morphologischen Besonderheiten aus den Experimenten im externen elektrischen Feld darauf beruhen, dass die Transporteigenschaften der Großwinkelkorngrenzen deutlich von den Volumeneigenschaften abweichen, lassen sich diese mit der von dem Überführungsverhältnis der Kationen abhängigen Wachstumsgeschwindigkeit $d(\Delta x_{\text{MgIn}_2\text{O}_4})/dt$ der Produktschicht und der Verschiebungsgeschwindigkeit $d(\Delta x_{\text{MgO}})/dt$ der Phasengrenze $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4$ erklären. Zum einen müssen die ionischen Leitfähigkeiten $\sigma_{\text{Mg}^{2+}}$ und $\sigma_{\text{In}^{3+}}$ der Mg^{2+} und der In^{3+} -Ionen in den Großwinkelkorngrenzen der Spinnelschicht deutlich gegenüber der Volumenphase erhöht sein, wie es bereits im Zusammenhang mit den Referenzexperiment erwähnt wurde. Zum anderen muss sich die Leitfähigkeit der In^{3+} -Ionen in den Großwinkelkorngrenzen auch gegenüber der Leitfähigkeit der Mg^{2+} -Ionen überproportional stark vergrößern, so dass sie diese dort noch übersteigt. Aufgrund der im Experiment mit externem elektrischen Feld entkoppelten Kationenflüsse vergrößert sich dann auch der lokale Fluss von In^{3+} -Ionen gegenüber den der Mg^{2+} -Ionen, wie in Abbildung 5.17 dargestellt.

Die Wachstumsgeschwindigkeit $d(\Delta x_{\text{MgIn}_2\text{O}_4})/dt$ der Produktschicht und die Verschiebungsgeschwindigkeit $d(\Delta x_{\text{MgO}})/dt$ der Phasengrenze $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4$ hängen gemäß Gleichung (5.20) und (5.39) von der Stromdichte \vec{i}_{ion} und vom kationischen Überführungsverhältnis $\sigma_{\text{Mg}^{2+}}/(\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}})$ ab. Die chemische Triebkraft kann in der Näherung für größere Schichtdicken unberücksichtigt bleiben:

$$\frac{d(\Delta x_{\text{MgIn}_2\text{O}_4})}{dt} \approx V_{\text{m}}^{\text{MgIn}_2\text{O}_4} \left(4 \frac{\sigma_{\text{Mg}^{2+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}} - 1 \right) \frac{\vec{i}_{\text{ion}}}{6F} \cdot \vec{e}_x \quad (5.43)$$

$$\frac{d(\Delta x_{\text{MgO}})}{dt} \approx 2V_{\text{m}}^{\text{MgO}} \left(1 - \frac{\sigma_{\text{Mg}^{2+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}} \right) \frac{\vec{i}_{\text{ion}}}{3F} \cdot \vec{e}_x \quad (5.44)$$

Für die im Experiment gewählte Stromrichtung $\vec{i}_{\text{ion}} \cdot \vec{e}_x > 0$, d.h. mit der Kathode auf der Seite des dreiwertigen Oxids B_2O_3 , nimmt daher die beschleunigende Wirkung des externen elektrischen Feldes auf die Wachstumsgeschwindigkeit $d(\Delta x_{\text{MgIn}_2\text{O}_4})/dt$ der Produktschicht mit steigendem Überführungsverhältnis $\sigma_{\text{In}^{3+}}/(\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}})$ der dreiwertigen Kationen ab. Wenn die Partialleitfähigkeit $\sigma_{\text{In}^{3+}}$ der In^{3+} -Ionen die Partialleitfähigkeit $\sigma_{\text{Mg}^{2+}}$ der Mg^{2+} -Ionen um den Faktor 3 übersteigt, ändert der Ausdruck in der Klammer in Gleichung (5.43) sein Vorzeichen. Die Wirkung des elektrischen Felds auf die Kinetik kehrt sich um, das Produktschichtwachstum wird gestoppt, bzw. eine sich bereits gebildete Produktschicht wird wieder aufgelöst. Die Verschiebungsgeschwindigkeit $d(\Delta x_{\text{MgO}})/dt$ der Phasengrenze $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4$ nimmt dagegen mit ansteigenden Überführungsverhältnis $\sigma_{\text{In}^{3+}}/(\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}})$ der dreiwertigen Kationen immer weiter zu.

Wie in Abbildung 5.17 an der Stelle (1) dargestellt, würde durch den sehr schnellen lokalen In^{2+} -Transport in der Nähe von Großwinkelkorngrenzen die $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4$ -Phasengrenze entsprechend Gleichung (5.43) viel schneller als

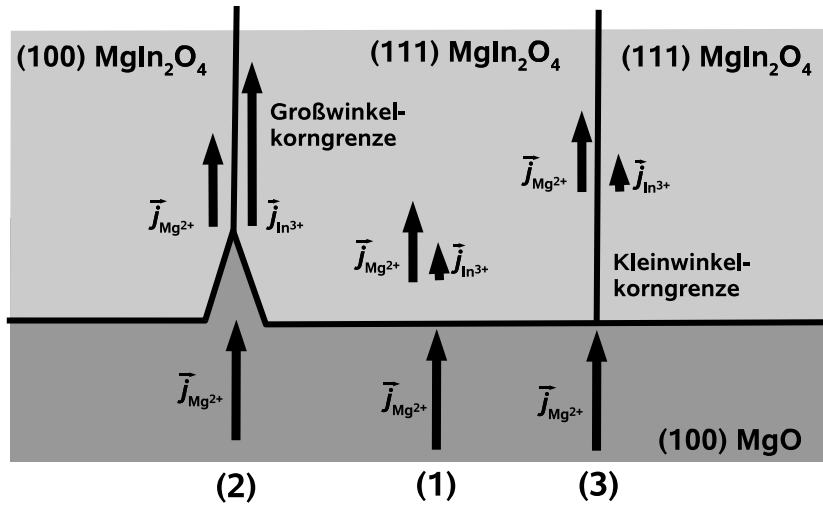


Abbildung 5.17: Kationentransport in der Reaktionsschicht im Fall des Vorhandenseins eines äußeren elektrischen Feldes in Großwinkelkorngrenzen (2), in Kleinwinkelkorngrenzen (3) und im Volumen (1). In den verschiedenen Transportpfaden liegen für die Kationen jeweils unterschiedliche Partialleitfähigkeiten bzw. Überföhrungszahlen vor. Dies föhrt zu lokal unterschiedlichen Produktbildungskinetiken und Phasengrenzbewegungen.

in der ungestörten Umgebung (2) in Richtung Kathode wandern. Die Spinellschicht erreicht an diesen Stellen nur eine geringe Dicke oder löst sich wieder gänzlich auf. Kleinwinkelkorngrenzen oder Zwillingsgrenzen (3) haben keinen Einfluss auf die Phasengrenzmorphologie. Es ist daher anzunehmen, dass sie sich in ihren Transporteigenschaften nicht nennenswert von der Volumenphase (2) unterscheiden.

Aufgrund des direkten Eingehens der kationischen Überföhrungsverhältnisse in die lokale Wachstumskinetik der Produktschicht bzw. in die Verschiebungsgeschwindigkeit der Reaktionsfronten und der Entkopplung der Kationenflüsse wird durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes die Wirkung von Korngrenzen und inneren Oberflächen auf die Phasengrenzmorphologie einer Festkörperreaktion erheblich verstärkt.

5.2.5 Zusammenfassung

Ein externes elektrisches Feld beeinflusst über den Ionentransport die Reaktionskinetik einer heterogenen Festkörperreaktion zwischen ionischen Materialien. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann deutlich gesteigert werden. Es stellt sich eine lineare (faradaysche) Reaktionskinetik ein. Im Rahmen der linearen Transporttheorie konnte in Abschnitt 5.2.1 für die Spinellbildung ein Modell zur Produktschichtbildung und Phasengrenzbewegung in einem externen elektrischen Feld aufgestellt werden. Die in einem externen elektrischen Feld beobachtete Reaktionskinetik entspricht dem aufgestellten Modell.

Im Vergleich zu der Referenzreaktion ohne äußeres elektrisches Feld wird die lokale Reaktionskinetik und damit die Morphologie der Reaktionsfronten im viel stärkeren Maße durch die Korngrenzstruktur der entstehenden Produktschicht und der vorliegenden Eduktmaterialien bestimmt. Für die Polung (+)MgO/MgIn₂O₄/In₂O₃(-) findet man in und in der Umgebung von Großwinkelkorngrenzen eine deutlich verringerte Produktbildung. Die Reaktionsfront MgO/MgIn₂O₄ bewegt sich im Vergleich zur Reaktionsfront MgIn₂O₄/In₂O₃ schneller in Richtung Kathode.

Die Großwinkelkorngrenzen in der Produktschicht stellen schnelle Leitungspfade für den Kationentransport da. In einem spinellbildenden Reaktionssystem haben üblicherweise die zweiwertigen Ionen in der Produktphase den höheren Transportkoeffizienten, d.h. die größere ionische Überföhrungszahl. Entsprechend dem in Abschnitt 5.2.1 diskutierten Modell zur Produktschichtbildung lassen die beobachteten Morphologien aber darauf schließen, dass in den Großwinkelkorngrenzen die ionischen Transportkoeffizienten nicht nur einfach gegenüber dem Volumen erhöht sind. Die Überföhrungszahl der dreiwertigen Ionen muss die der zweiwertigen Ionen dort deutlich übertreffen. Die Kleinwinkel- oder Zwillingskorngrenzen scheinen sich in ihren Transporteigenschaften nicht erheblich vom Volumen zu unterscheiden. Dieses Verhalten entspricht qualitativ den bereits lange bekannten und in Abschnitt 2.1.1 diskutierten Verhalten von Korngrenzen in Metallen und Metalllegierungen.

In den Großwinkelkorngrenzen liegen je nach Orientierung der aneinandergrenzenden Gitter lokale Verspannungen, Versetzungen, strukturelle Leerstellen oder Übergangsbereiche mit einer gegenüber der Volumenphase aufgelockerten Gitterstruktur vor. In einer Kleinwinkelkorngrenze findet man im Gegensatz dazu eine geordnete Struktur mit einer der Volumenphase vergleichbaren Packungsdichte mit regelmäßig angeordneten Versetzungen.

Wie die Ergebnisse aus den Untersuchungen an Ionenleiter/Isolator-Multischichtsystemen in Kapitel 2 zeigt auch dieses Ergebniss einen Zusammenhang zwischen Grenzflächenstruktur und den Transporteigenschaften der Grenzfläche auf. Der Effekt auf die ionischen Transporteigenschaften ist umso ausgeprägter, je größer die strukturelle Abweichungen der Grenzflächenstruktur von der ungestörten Volumenstruktur ist.

Als Konsequenz der besonderen Transporteigenschaften von Korngrenzen und der bei Anlegen eines externen elektrischen Feldes aufgehobenen Nernst-Planck-Kopplung der Ionenflüsse erhöht sich um ein hohes Maß die Bedeutung der Korngrenzstruktur für die Kinetik von Degradationsprozessen in mikroskaligen keramischen Systemen. Bei einer Festkörperreaktion in einem externen elektrischen Feld wird die Morphologie der Produktphase durch lokale Variationen der ionischen Überföhrungszahlen bestimmt, d.h. von den Transportkoeffizienten aller am Stofftransport beteiligten Ionen. Die Ionenflüsse müssen nicht mehr über die Nernst-Planck-Kopplung in einem festen Verhältnis zueinander stehen. Die Produktbildungsrate kann beschleunigt und verringert werden. In einer Festkörperreaktion ohne externes elektrisches Feld kann sich die Kornstruktur über die Korngrenzen nur durch eine lokale Beschleunigung der Produktschichtbildung auswirken. Die Ionenflüsse sind über die Nernst-Planck-Kopplung voneinander abhängig. Auch in schnellen Transportpfaden wird der

Stofftransport maßgeblich von dem Ion mit den kleinsten Transportkoeffizienten bestimmt.

Kapitel 6

Zusammenfassung

6.1 Phasengrenzen, Mikrostruktur und ionischer Transport

Die experimentellen Studien an Multischichtsystemen aus O^{2-} -ionenleitendem stabilisiertem Zirkoniumdioxid und einem isolierenden Oxid in Kapitel 4 zeigen einen qualitativen Zusammenhang zwischen der Struktur von Phasengrenzen und deren ionischen Transporteigenschaften auf. Mit wachsender Fehlpassung oder Versetzungsdichte nimmt in den untersuchten Systemen die ionische Leitfähigkeit entlang von Grenzflächen zu. Für die Phasengrenzen zwischen stabilisiertem Zirkoniumdioxid und einem fehlgepassten isolierenden Oxid kann abgeschätzt werden, dass die grenzflächennahen hochleitenden Bereiche wahrscheinlich eine Ausdehnung kleiner 20 nm haben.

Die in der Literatur verfügbaren Studien an Dünnschichtsystemen aus stabilisiertem Zirkoniumdioxid reihen sich mit ihren Leitfähigkeitsdaten, Aktivierungsenergien und Grenzflächenstrukturen in diesem qualitativen Zusammenhang ein. Ein quantitativer Zusammenhang läßt sich aus den hier vorliegenden und diskutierten Studien derzeit noch nicht ermitteln.

In der heterogenen Festkörperreaktion $\text{MgO} + \text{In}_2\text{O}_3 = \text{MgIn}_2\text{O}_4$ wird unter der Wirkung eines externen elektrischen Feldes der Einfluss des Korngrenztransports auf die lokale Morphologie der Reaktionsfront erheblich verstärkt. In Kapitel 5 wird gezeigt, dass die lokale Beschleunigung der Reaktionskinetik über die Transporteigenschaften qualitativ mit der Struktur der in der Produktschicht anwesenden Korngrenzen verknüpft werden kann. Entlang von Großwinkelkorngrenzen findet man gegenüber dem Volumen deutlich gesteigerte ionische Leitfähigkeiten. Das Verhältnis der Überführungszahlen der Kationen in der Produktschicht dreht sich in den Großwinkelkorngrenzen sogar um. Die Transporteigenschaften bzw. die ionischen Leitfähigkeiten entlang von Kleinwinkelkorngrenzen unterscheiden sich bei diesen Experimenten nicht merklich vom Volumen. Auch dieses Verhalten bestätigt den vermuteten Zusammenhang zwischen der Grenzflächenstruktur und den Grenzflächentransporteigenschaften.

Die Ergebnisse der experimentellen Studien dieser Arbeit zeigen, dass die Transporteigenschaften von inneren Grenzflächen in Systemen aus ionischen Ma-

terialien auch durch strukturelle Effekte stark beeinflusst werden. Dies bestätigt die zum Anfang aufgestellte Vermutung, dass in ionischen Systemen mit fehlgepassten Phasen- und Korngrenzen wie in metallischen Systemen strukturelle Effekte eine sehr wichtige Rolle spielen. Für Metalle und Metalllegierungen ist der Einfluss der Grenzflächenstruktur auf die Korngrenzdiffusion seit langem bekannt und auf alle experimentellen Studien anwendbar. In Systemen aus ionischen Materialien steigen die Diffusionskoeffizienten und Partialleitfähigkeiten parallel zu Phasen- und Korngrenzen ebenfalls mit dem lokal zunehmenden Gittervolumen, der Dichte struktureller Leerstellen bzw. allgemein mit der lokalen Unordnung an. In kohärenten Phasengrenzen können wahrscheinlich noch elastische Verspannungen hinzukommen.

Zur Beschreibung der ionischen Transporteigenschaften entlang Grenzflächen in ionischen Materialien sind neben den bereits vielfach in der Literatur diskutierten Raumladungseffekten also immer auch strukturelle Einflussgrößen zu berücksichtigen. Beide Effekte werden an Korn- und Phasengrenzen wahrscheinlich stets gleichzeitig auftreten, weil in ionischen Materialien aufgrund von Segregationen und Adsorption von mobilen Gitterdefekten an den Grenzflächen immer auch Raumladungszonen aufgebaut werden. Mit derartigen Segregations- und Adsorptionserscheinungen ist immer zu rechnen. Abhängig von der Konzentration mobiler Gitterdefekte werden diese Raumladungszonen mehr oder weniger stark abgeschirmt. Besonders für den Fall hochdotierter Materialien bzw. für Materialien mit großer Ladungsträgerdichte, in denen nur Raumladungszonen mit sehr kleiner Ausdehnung möglich sind, sollten aber die strukturellen Einflussgrößen auf die Ionenleitung entlang von Grenzflächen überwiegen.

Die Folgerungen aus dieser Arbeit basieren zur Zeit nur auf einer begrenzten Zahl experimenteller Studien. Für die untersuchten Multischichtmodellsysteme aus stabilisiertem Zirkoniumdioxid und verschiedenen Seltenerdsesquioxiden kann noch kein funktionaler Zusammenhang zwischen den Leitfähigkeits- bzw. Aktivierungsenergiedaten und den Einflussparametern wie Fehlpassung und Versetzungsdichte empirisch abgeleitet werden. Dementsprechend ist es auch nicht möglich, die in Kapitel 2 abgeleiteten Beziehungen zwischen der Grenzflächenleitfähigkeit, der Grenzflächenaktivierungsenergie und der Fehlpassung gemäß der Gleichungen (2.111), (2.112), (2.118), (2.119) und (2.150) zu überprüfen. Hierzu wären weitere Studien an YSZ/Seltenerdsesquioxid-Systemen notwendig, die mit ihren Fehlpassungen ein dichteres Parameterfeld bilden.

Aus dem funktionalen Zusammenhang zwischen Grenzflächenleitfähigkeit und Fehlpassung sollten sich unter der Annahme der Gültigkeit des in Kapitel 2 aufgestellten Modells auch Aussagen über den überwiegend vorherrschenden Leitungsmechanismus in der Grenzfläche machen lassen. Eine lineare Abhängigkeit würde aufzeigen, dass überwiegend schneller Transport entlang eines Versetzungsnetzwerkes vorliegt. Eine logarithmische Abhängigkeit würde auf den Einfluss einer verspannten Grenzflächenregion hindeuten.

In Kompositen aus einem bestimmten Ionenleiter mit verschiedenen isolierenden Materialien ("heterogenes Dotieren") muss eine Obergrenze für die maximal erreichbare Absenkung der mittleren Aktivierungsenergie für den ionischen Transport existieren. Wenn der Transport zum überwiegenden Teil entlang hochleitender Phasengrenzen stattfindet — entlang von Fehlpassungsversetzungen — so sollte die Aktivierungsenergie für den Transport entlang von Versetzungslinien innerhalb des Ionenleiters ("pipe diffusion") einen ersten An-

haltspunkt für die kleinste erreichbare Grenzflächenaktivierungsenergie in dem System geben.

Das in Kapitel 2 aufgestellte Modell für den Grenzflächentransport entlang von Phasengrenzen zwischen ionischen Materialien basiert auf einer stark vereinfachten Situation. Die Grenzflächen haben die gleiche Symmetrie und sind nicht gegeneinander verkippt. Die kohärenten Spannungen und die Versetzungsdichte in der Grenzfläche hängen einzig von der Gitterfehlpassung ab.

Ein Modell, das den Einfluss der Grenzflächenstruktur auf den Grenzflächentransport umfassender beschreiben soll, kommt nicht mit der Fehlpassung als einzigem Einflussparameter aus. Die kohärenten Spannungsfelder in der Grenzfläche, die Dichte des Versetzungsnetzwerks, die Anordnung der Versetzungen und die Ausrichtung der Burgers-Vektoren werden auch von der gegenseitigen Orientierung der aneinandergrenzenden Kristallite zwischen zwei Phasen oder in einer Phase bestimmt. Ein allgemeineres Modell könnte direkt bei der Versetzungsdichte und der vorhandenen kohärenten Verspannung ansetzen und diese als additive Inkremente zum Grenzflächentransport berücksichtigen.

6.2 Korngrenzen und heterogene Festkörperreaktionen in externen elektrischen Feldern

Mit den Untersuchungen an einer heterogenen Festkörperreaktion in einem äußeren elektrischen Feld konnte demonstriert werden, welche Konsequenzen eine zusätzliche treibende Kraft auf den Massetransport für die Kinetik und die Morphologieausbildung der Reaktionsfronten hat. Für den hier untersuchten Fall der Spinellbildung ist in Kapitel 5 ein auf der linearen Transporttheorie basierendes Modell zur Reaktionskinetik aufgestellt worden. Die Grundannahmen zur Ableitung dieses Modells lassen sich auf jede andere heterogene Festkörperreaktion übertragen. Abhängig von den Transporteigenschaften des Volumens und der Korngrenzen der Produktschicht oder der Produktschichten ergeben sich ähnliche Konsequenzen für die Morphologieausbildung der Reaktionsfronten.

Für die heterogene Festkörperreaktion zwischen Al_2O_3 und Y_2O_3 unter Bildung der Produkte $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), YAlO_3 und $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ konnte dies bereits durch eigene Studien bewiesen werden. Die Untersuchungen sind im Rahmen einer Doktorarbeit durchgeführt worden, die Ergebnisse sind aber nicht Teil dieser Arbeit [261]. In diesem System mit mehreren Produktphasen wird die Bildungsgeschwindigkeit der einzelnen Phasen durch ein externes elektrisches Feld unterschiedlich stark beschleunigt, d.h. die Anteile der einzelnen Produktphasen können bei dieser Reaktion durch das elektrische Feld gesteuert werden. In den Produktschichten lassen sich in der Nähe von Korngrenzen wieder vergleichbare Morphologien beobachten wie bei der in dieser Arbeit vorgestellten Spinellbildung.

Anhang A

Elastische Relaxation einer biaxial verspannten Dünnschicht

A.1 Das Modellsystem

In diesem Anhang soll abgeschätzt werden um welchen Betrag sich in einer biaxial verspannten Dünnschicht die gespeicherten elastische Energie reduziert, für den Fall das die Schicht senkrecht zu der die Verspannung einbringenden Grenzfläche elastisch relaxieren kann. Als Modellsystem wird zunächst angenommen, dass sich eine Schicht eines elastisch verformbaren Materials 1 auf einem starren Substrat aus dem Material 2 befindet. Zwischen den Gittern der beiden kristallinen Materialien liegt eine Fehlpassung entsprechend der Gleichungen (2.75) und (2.76) vor:

$$f_{12} = \frac{d_{\text{hkl},2} - d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},1}} \quad (\text{A.1})$$

$$f_{21} = \frac{d_{\text{hkl},1} - d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},2}} \quad (\text{A.2})$$

Hierbei ist f_{12} die Fehlpassung von Material 1 in Bezug auf Material 2 und f_{21} die Fehlpassung von Material 2 in Bezug auf Material 1. Die Netzebenenabstände in Material 1 werden mit $d_{\text{hkl},1}$ und in Material 2 mit $d_{\text{hkl},2}$ bezeichnet. In Richtung der z -Achse (Höhe) erstreckt sich die Schicht von 0 bis l_z . In der x,y -Ebene (Substratebene) erstreckt sich die Schicht von $-l_x/2$ bis $l_x/2$ bzw. von $-l_y/2$ bis $l_y/2$. Im Falle des starren Substrates führt die Fehlpassung ausschließlich zu einer elastischen Dehnung $\epsilon_{0,1}$ in der Schicht. Die Dehnung $\epsilon_{0,2}$ im Substrat ist Null. Die Fehlpassung bzw. Dehnung in x - und y -Richtung sei gleich:

$$\epsilon_{0,1} = f_{12} \quad (\text{A.3})$$

$$\epsilon_{0,2} = 0 \quad (\text{A.4})$$

Eine Dehnung entspricht einem Wert $\epsilon_{0,1} > 0$, eine Stauchung einem Wert $\epsilon_{0,1} < 0$. Zur Vereinfachung wird in der weiteren Behandlung dieses Systems

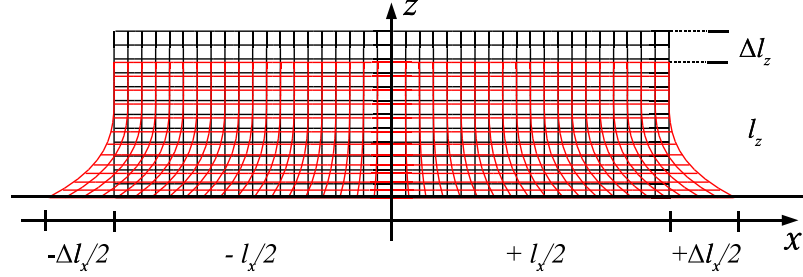


Abbildung A.1: Elastisch verspannte (dilatierte) Dünnschicht auf einem starren Substrat. Die Dünnschicht hat die Abmessungen l_x , l_y , l_z . Die y -Achse zeigt senkrecht in die Zeichenebene hinein.

die Dehnung $\epsilon_{0,1}$ der Schicht mit ϵ_0 abgekürzt. Die Schicht wird in der Substratebene in Richtung der positiven und der negativen x -Achse um jeweils $\Delta l_x/2$ bzw. $-\Delta l_x/2$ gedehnt ($f_{12} > 0$) oder gestaucht ($f_{12} < 0$):

$$\Delta l_x = \epsilon_0 l_x = f_{12} l_x \quad (\text{A.5})$$

$$\Delta l_y = \epsilon_0 l_y = f_{12} l_y \quad (\text{A.6})$$

Das System kann spiegelsymmetrisch zur x, z - und y, z -Ebene behandelt werden (Abbildung A.1). Es werden weitere Vereinfachungen gemacht:

I) Die Dehnung bzw. Stauchung in x - und in y -Richtung sind unabhängig voneinander. Die Verschiebung eines Volumenelements u_x in x -Richtung hängt daher nicht von y ab bzw. die Verschiebung u_y in y -Richtung nicht von x . Die Oberfläche der Schicht bleibt im verspannten Zustand weiterhin parallel zur x, y -Ebene (Substratebene, siehe Abbildung A.1). Die Verschiebung u_z eines Volumenelements in z -Richtung hängt daher nicht von x und y ab.

II) Das Schichtmaterial verhält sich isotrop, d.h. es kann mit einem Young-Modul Y (Elastizitätsmodul) und einem Poisson-Verhältnis (Querkontraktionszahl) ν behandelt werden. Zwischen den voneinander unabhängigen Dehnungen ϵ_{ij} und den Spannungen σ_{ij} bestehen folgende Zusammenhänge:

$$\epsilon_{xx} = \frac{1}{Y} [\sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] \quad (\text{A.7})$$

$$\epsilon_{yy} = \frac{1}{Y} [\sigma_{yy} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz})] \quad (\text{A.8})$$

$$\epsilon_{zz} = \frac{1}{Y} [\sigma_{zz} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})] \quad (\text{A.9})$$

$$\epsilon_{xy} = \frac{1 + \nu}{Y} \sigma_{xy} \quad (\text{A.10})$$

$$\epsilon_{xz} = \frac{1 + \nu}{Y} \sigma_{xz} \quad (\text{A.11})$$

$$\epsilon_{yz} = \frac{1 + \nu}{Y} \sigma_{yz} \quad (\text{A.12})$$

III) Es wird angenommen, dass aufgrund der Deformation das Ausmaß der Verschiebung $\Delta \vec{u}$ eines Volumenelements in x - und in y -Richtung linear mit dem Abstand vom Zentrum der Schicht zunimmt. Für $x = 0$ wird die Verschiebung in x -Richtung gleich null bzw. für $y = 0$ die Verschiebung in y -Richtung. In der Substratebene ($z = 0$) wird entsprechend der vorgegebenen Fehlpassung für $x = l_x/2$ in x -Richtung eine Verschiebung von $\Delta l_x/2$ erreicht bzw. für $y = l_y/2$ in y -Richtung eine Verschiebung von $\Delta l_y/2$. Mit dem Abstand von der Substratebene soll die Verschiebung eines Volumenelements exponentiell abnehmen. Die Annahme einer exponentiellen Relaxation findet man auch bei Murakami et al., Luryi et al., Stoica et al. und Fischer et al. bei der Beschreibung elastischer Spannungszustände in epitaktisch abgeschiedenen inselartigen Schichtkristalliten auf Siliziumsubstraten [145–149]. Für die Verschiebungen u_x und u_y kann man daher unter Berücksichtigung der Gleichungen (A.5) und (A.6) schreiben:

$$u_x = \frac{\Delta l_x}{2} \frac{2x}{l_x} e^{-\frac{z}{\delta}} = \epsilon_0 x e^{-\frac{z}{\delta}} \quad (\text{A.13})$$

$$u_y = \epsilon_0 y e^{-\frac{z}{\delta}} \quad (\text{A.14})$$

Hierbei ist δ proportional zur Ausdehnung der Relaxationszone. Bis zum Abstand δ nimmt die elastische Verspannung auf $1/e$ ab (auf ca. 37%).

A.2 Dehnungen und Spannungen

Die Dehnungen ϵ_{xx} und ϵ_{yy} ergeben sich direkt aus den Verschiebungen u_x und u_y in Gleichung (A.13) und (A.14):

$$\epsilon_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x} = \epsilon_0 e^{-\frac{z}{\delta}} \quad (\text{A.15})$$

$$\epsilon_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y} = \epsilon_0 e^{-\frac{z}{\delta}} \quad (\text{A.16})$$

Die Dehnungen ϵ_{xx} und ϵ_{yy} sind unmittelbar an der Phasengrenze ($z = 0$) gleich ϵ_0 bzw. gleich der Fehlpassung f_{12} . Da u_z nicht von x und y abhängen soll, lassen sich auch die Dehnungen ϵ_{xy} , ϵ_{xz} und ϵ_{yz} ausrechnen:

$$\epsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} (0 + 0) = 0 \quad (\text{A.17})$$

$$\epsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} \left(-\frac{\epsilon_0 x}{\delta} e^{-\frac{z}{\delta}} + 0 \right) = -\frac{\epsilon_0 x}{2\delta} e^{-\frac{z}{\delta}} \quad (\text{A.18})$$

$$\epsilon_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) = \frac{1}{2} \left(-\frac{\epsilon_0 y}{\delta} e^{-\frac{z}{\delta}} + 0 \right) = -\frac{\epsilon_0 y}{2\delta} e^{-\frac{z}{\delta}} \quad (\text{A.19})$$

Senkrecht zur Schichtebene wirken keine äußeren Kräfte auf die Schicht, d.h. für die Spannung σ_{zz} gilt:

$$\sigma_{zz} = 0 \quad (\text{A.20})$$

Die Spannungen σ_{xx} und σ_{yy} und die noch fehlende Dehnung ϵ_{zz} ergeben sich durch Einsetzen der Gleichungen (A.15) und (A.16) in die Gleichungen (A.7), (A.8) und (A.9):

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \quad (\text{A.21})$$

$$\sigma_{xx} = \frac{Y}{1-\nu} \epsilon_{xx} = \frac{Y}{1-\nu} \epsilon_0 e^{-\frac{z}{\delta}} \quad (\text{A.22})$$

$$\sigma_{yy} = \frac{Y}{1-\nu} \epsilon_{yy} = \frac{Y}{1-\nu} \epsilon_0 e^{-\frac{z}{\delta}} \quad (\text{A.23})$$

$$\epsilon_{zz} = -\frac{\nu}{Y}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) = -\frac{\nu}{1-\nu}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) = -\frac{2\nu}{1-\nu} \epsilon_0 e^{-\frac{z}{\delta}} \quad (\text{A.24})$$

Die Spannungen σ_{xy} , σ_{xz} und σ_{yz} erhält man durch Einsetzen der Gleichungen (A.17), (A.18) und (A.19) in (A.10), (A.11) und (A.12):

$$\sigma_{xy} = 0 \quad (\text{A.25})$$

$$\sigma_{xz} = -\frac{Y}{1+\nu} \frac{\epsilon_0 x}{2\delta} e^{-\frac{z}{\delta}} \quad (\text{A.26})$$

$$\sigma_{yz} = -\frac{Y}{1+\nu} \frac{\epsilon_0 y}{2\delta} e^{-\frac{z}{\delta}} \quad (\text{A.27})$$

A.3 Elastische Energie

Die in der verspannten Schicht gespeicherte elastische Energie E_{elast} ergibt sich aus dem Volumenintegral über die Summe aller Produkte zwischen Dehnung und Spannung:

$$E_{\text{elast}} = \frac{1}{2} \int_V \sum_{i,j} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} dV \quad (\text{A.28})$$

Durch Einsetzen aller nun bekannten Dehnungen und Spannungen in den Gleichungen (A.15) bis (A.20) und (A.22) bis (A.27) erhält man in kartesischen Koordinaten folgendes Dreifachintegral:

$$\begin{aligned} E_{\text{elast,kohärent}} &= \frac{1}{2} \int_0^{l_z} \int_{-l_y/2}^{l_y/2} \int_{-l_x/2}^{l_x/2} [\sigma_{xx} \epsilon_{xx} + \sigma_{yy} \epsilon_{yy} + \sigma_{zz} \epsilon_{zz} \\ &\quad + 2(\sigma_{xy} \epsilon_{xy} + \sigma_{xz} \epsilon_{xz} + \sigma_{yz} \epsilon_{yz})] dx dy dz \\ E_{\text{elast,kohärent}} &= \frac{Y}{1-\nu} \epsilon_0^2 \int_0^{l_z} \int_{-l_y/2}^{l_y/2} \int_{-l_x/2}^{l_x/2} \left[1 + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left[\left(\frac{x}{2\delta} \right)^2 + \left(\frac{y}{2\delta} \right)^2 \right] \right] e^{-\frac{2z}{\delta}} dx dy dz \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Integration nach x , y und z liefert:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{elast,kohärent}} &= \frac{Y}{1-\nu} \epsilon_0^2 \frac{\delta}{2} (1 - e^{-\frac{2l_z}{\delta}}) \int_{-l_y/2}^{l_y/2} \int_{-l_x/2}^{l_x/2} \left[1 + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left[\left(\frac{x}{2\delta} \right)^2 + \left(\frac{y}{2\delta} \right)^2 \right] \right] dx dy \\
 &= \frac{Y}{1-\nu} \epsilon_0^2 \frac{\delta}{2} (1 - e^{-\frac{2l_z}{\delta}}) \int_{-l_y/2}^{l_y/2} \left[l_x + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left[\frac{4\delta}{3} \left(\frac{l_x}{4\delta} \right)^3 + \left(\frac{y}{2\delta} \right)^2 l_x \right] \right] dy \\
 &= \frac{Y}{1-\nu} \epsilon_0^2 \frac{\delta}{2} (1 - e^{-\frac{2l_z}{\delta}}) \left[l_x l_y + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left[\frac{4\delta}{3} \left(\frac{l_x}{4\delta} \right)^3 l_y + \frac{4\delta}{3} \left(\frac{l_y}{4\delta} \right)^3 l_x \right] \right] \\
 E_{\text{elast,kohärent}} &= \frac{Y}{1-\nu} \epsilon_0^2 l_x l_y \frac{\delta}{2} (1 - e^{-\frac{2l_z}{\delta}}) \left[1 + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{l_x}{4\delta} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{l_y}{4\delta} \right)^2 \right] \right]
 \end{aligned} \tag{A.30}$$

Für $l_x = l_y = l$ vereinfacht sich das Ergebnis weiter:

$$E_{\text{elast,kohärent}} = \frac{Y}{1-\nu} \epsilon_0^2 l^2 \frac{\delta}{2} (1 - e^{-\frac{2l_z}{\delta}}) \left[1 + \frac{2}{3} \frac{1-\nu}{1+\nu} \left(\frac{l}{4\delta} \right)^2 \right] \tag{A.31}$$

Die Ausdehnung δ_0 des elastisch verspannten Bereichs erhält man durch Minimieren der elastischen Energie E_{elast} in Gleichung (A.31). Die Ausdehnung δ_0 ergibt sich aus der Forderung einer möglichst kleinen Kompression bzw. Dilation der gesamten Schicht ($\sim \sigma_{xx}\epsilon_{xx} + \sigma_{yy}\epsilon_{yy} + \sigma_{zz}\epsilon_{zz}$) bei einer möglichst kleinen Scherung in den Randbereichen ($\sim \sigma_{xy}\epsilon_{xy} + \sigma_{xz}\epsilon_{xz} + \sigma_{yz}\epsilon_{yz}$).

A.4 Erstes Material verformbar, zweites Material mechanisch starr

Die vollständige Gleichung (A.31) kann nicht für die Variable δ minimiert werden, da $dE_{\text{elast}}/d\delta = 0$ nicht mehr analytisch lösbar ist. Abhängig von dem Verhältnis der Schichtausdehnung l und Schichtdicke l_z zu der Ausdehnung δ des elastisch verspannten Bereichs kann man aber folgende Grenzfälle unterscheiden:

Keine elastische Relaxation, Fall I a) Für makroskopisch ausgedehnte, dünne Schichten ist die Ausdehnung δ des elastisch verspannten Bereichs groß gegen die Schichtdicke l_z und die Schichtausdehnung l ($l_z, l \ll \delta$ bzw. $\delta \rightarrow \infty$). Es findet keine elastische Relaxation statt. Die elastische Energie $E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{Ia})}/A$ bezogen auf die Fläche $A = l^2$ der Schicht ist dann nur linear abhängig von der Dicke l_z und quadratisch von der Dehnung ϵ_0 bzw. Fehlpassung f der Schicht¹:

$$\frac{E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{Ia})}}{A} = \frac{Y}{1-\nu} \epsilon_0^2 l_z = 2G \frac{1+\nu}{1-\nu} \epsilon_0^2 l_z \tag{A.32}$$

Anstatt des Elastizitätsmodul kann auch das Schermodul G als Materialkonstante eingeführt werden. Dieser einfachste aller denkbaren Fälle ist bereits vielfach in der Literatur behandelt worden [113, 134–137].

¹Es gilt $\lim_{\delta \rightarrow \infty} \frac{\delta}{2} (1 - e^{-\frac{2l_z}{\delta}}) = l_z$

Elastische Relaxation, Fall II a) Wenn die Ausdehnung l der Schicht klein gegenüber der Dicke l_z der Schicht ist, können die elastischen Spannungsfelder innerhalb der Schichtabmessungen relaxieren. Die Ausdehnung δ_0 des elastisch verspannten Bereichs kann aus dem Minimum der elastischen Energie in Gleichung (A.31) als Nullstelle der Gleichung $dE_{\text{elast,kohärent}}/d\delta = 0$ analytisch bestimmt werden. Wenn die Schichtdicke l_z groß gegen die Ausdehnung δ des elastisch verspannten Bereichs ist, vereinfacht sich die Bestimmungsgleichung weiter:

$$E_{\text{elast,kohärent}} = \frac{Y}{1-\nu} \epsilon_0^2 l^2 \frac{\delta}{2} \left[1 + \frac{2}{3} \frac{1-\nu}{1+\nu} \left(\frac{l}{4\delta} \right)^2 \right] \quad \text{für } l_z \gg \delta \quad (\text{A.33})$$

$$\frac{dE_{\text{elast,kohärent}}}{d\delta} = \frac{Y}{1-\nu} \epsilon_0^2 l^2 \frac{1}{2} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{1-\nu}{1+\nu} \left(\frac{l}{4\delta_0} \right)^2 \right] = 0$$

$$\delta_0 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{1-\nu}{1+\nu}} l \quad (\text{A.34})$$

Die Ausdehnung δ_0 ist linear von der Ausdehnung l der Kontaktfläche A mit dem Substrat abhängig. Als Materialkonstante geht einzig das Poisson-Verhältnis ν ein. Durch Einsetzen von dem Ergebnis in Gleichung (A.34) in Gleichung (A.33) erhält man für die elastische Energie der Schicht bezogen auf deren Fläche A :

$$\frac{E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{IIa})}}{A} = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{Y \epsilon_0^2 l}{\sqrt{(1-\nu^2)}} = \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu}{1-\nu}} G \epsilon_0^2 l \quad (\text{A.35})$$

Auch die auf die Fläche bezogene elastische Energie $E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{IIa})}/A$ nimmt linear mit der Ausdehnung l der Schicht und quadratisch mit der Dehnung ϵ_0 bzw. Fehlpassung f zu. Mit typischen Werten von 0,4 bis 0,3 für das Poisson-Verhältnis von keramischen Materialien findet man, dass die Ausdehnung δ_0 etwa 13% bis 15% der Schichtausdehnung beträgt.

A.5 Zwei elastisch verformbare Materialien

Wenn sich das Schichtmaterial nicht auf einem ideal starren Substrat befindet, sondern auf einem zweiten ebenfalls verformbaren Material, müssen auf beiden Seiten der Phasengrenze elastische Spannungs- und Dehnungsfelder berücksichtigt werden (Abbildung A.2). Im mechanischen Gleichgewicht findet man in der Phasengrenze einen mittleren Netzebenenabstand $d_{\text{hkl}0}$, bei dem ein Minimum der elastischen Energie erreicht wird. Die Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ der beiden Materialien in der Phasengrenze sind daher:

$$\epsilon_{0,1} = \frac{d_{\text{hkl}0} - d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},1}} \quad (\text{A.36})$$

$$\epsilon_{0,2} = \frac{d_{\text{hkl}0} - d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},2}} \quad (\text{A.37})$$

Die Fehlpassung zwischen den beiden Gittern wird durch Dehnung bzw. Stauchung beider Materialien ausgeglichen. Für kleine Fehlpassungen, wenn $d_{\text{hkl},1} \approx d_{\text{hkl},2} \approx d_{\text{hkl}0}$, gilt annähernd:

$$f_{12} \approx -f_{21} \approx \frac{d_{\text{hkl}0} - d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},1}} - \frac{d_{\text{hkl}0} - d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},2}} = \epsilon_{0,1} - \epsilon_{0,2} \quad (\text{A.38})$$

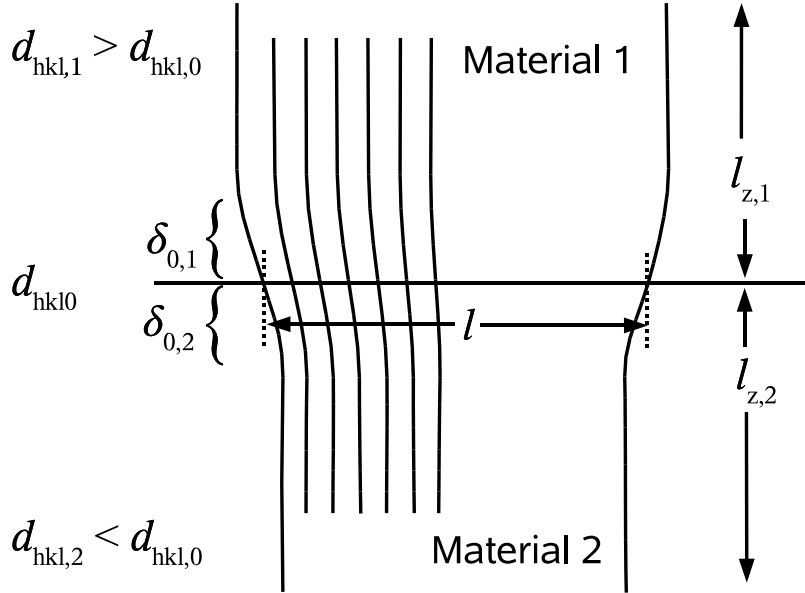


Abbildung A.2: Netzebenenverlauf zwischen zwei elastisch verformbaren Materialien mit den Netzebenenabständen $d_{hkl,1}$ und $d_{hkl,2}$ und einer gemeinsamen kohärenten Phasengrenze mit der Ausdehnung l . Die elastischen Eigenschaften und geometrischen Abmessungen erlauben eine Relaxation des Spannungsfeldes innerhalb der Materialausdehnungen $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$. Im mechanischen Gleichgewicht beträgt der gemeinsame Netzebenenabstand in der Phasengrenze $d_{hkl,0}$.

Den mittleren Netzebenenabstand $d_{hkl,0}$ findet man durch Minimieren der elastischen Energie. Die elastische Energie E_{elast}/A pro Flächeneinheit ist die Summe der elastischen Energien $E_{\text{elast},1}/A$ und $E_{\text{elast},2}/A$ der deformierten Einzelphasen:

$$\frac{E_{\text{elast}}}{A} = \frac{E_{\text{elast},1}}{A} + \frac{E_{\text{elast},2}}{A} \quad (\text{A.39})$$

Abhängig von den Verhältnissen der Schichtausdehnungen l_1 und l_2 und den Schichtdicken $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ zu den Ausdehnungen δ_1 und δ_2 der elastisch verspannten Bereiche können wieder zwei Grenzfälle unterschieden werden:

Keine elastische Relaxation, Fall I b) Für makroskopisch ausgedehnte Phasengrenzen zwischen zwei Materialien sind die Ausdehnungen δ_1 und δ_2 der elastisch verspannten Bereiche groß gegen die Schichtdicken $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ und groß gegen die Schichtausdehnungen l_1 und l_2 ($\delta_1 \rightarrow \infty$ bzw. $\delta_2 \rightarrow \infty$). Wie I a) gehört auch I b) zu den einfachen Fällen, die bereits vielfach in der Literatur behandelt worden sind [111, 138–144]. Die Summe der elastischen Energie E_{elast}/A für das Gesamtsystem entsprechend Gleichung (A.39) kann dann aus

den bereits abgeleiteten elastischen Energien für die einzelnen Materialien auf starren Substraten entsprechend Gleichung (A.32) zusammengesetzt werden:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{elast,kohrent}}^{(\text{Ib})}}{A} &= \frac{Y_1}{1-\nu_1} \epsilon_{0,1}^2 l_{z,1} + \frac{Y_2}{1-\nu_2} \epsilon_{0,2}^2 l_{z,2} \\ &= \frac{Y_1}{1-\nu_1} \left(\frac{d_{\text{hkl}0}}{d_{\text{hkl},1}} - 1 \right)^2 l_{z,1} + \frac{Y_2}{1-\nu_2} \left(\frac{d_{\text{hkl}0}}{d_{\text{hkl},2}} - 1 \right)^2 l_{z,2} \quad (\text{A.40}) \end{aligned}$$

Durch Minimieren der elastischen Energie $d[E_{\text{elast,kohrent}}^{(\text{Ib})}/A]/d(d_{\text{hkl}0}) = 0$ des Gesamtsystems erhält man den Wert für $d_{\text{hkl}0}^{\text{Glgw}}$ im mechanischen Gleichgewicht. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Ausdrücke $Y_1/(1-\nu_1)$ und $Y_2/(1-\nu_2)$, die nur Eigenschaften eines der beiden Materialien enthalten, mit B_1 und B_2 abgekürzt:

$$\begin{aligned} \frac{d[E_{\text{elast,kohrent}}^{(\text{Ib})}/A]}{d(d_{\text{hkl}0})} &= 2B_1 \left(\frac{d_{\text{hkl}0}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},1}} - 1 \right) \frac{l_{z,1}}{d_{\text{hkl},1}} \\ &\quad + 2B_2 \left(\frac{d_{\text{hkl}0}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},2}} - 1 \right) \frac{l_{z,2}}{d_{\text{hkl},2}} = 0 \end{aligned}$$

$$d_{\text{hkl}0}^{\text{Glgw}} = \frac{B_1 l_{z,1}/d_{\text{hkl},1} + B_2 l_{z,2}/d_{\text{hkl},2}}{B_1 l_{z,1}/d_{\text{hkl},1}^2 + B_2 l_{z,2}/d_{\text{hkl},2}^2} \quad (\text{A.41})$$

Damit erhält man für die Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ der beiden Materialien in der Phasengrenze in Gleichung (A.36) und (A.37):

$$\epsilon_{0,1} = \frac{d_{\text{hkl},2} - d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},1}} \frac{1}{1 + \frac{B_1}{B_2} \frac{l_{z,1}}{l_{z,2}} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2} = \frac{f_{12}}{\gamma_{12}} \quad (\text{A.42})$$

$$\epsilon_{0,2} = \frac{d_{\text{hkl},1} - d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},2}} \frac{1}{1 + \frac{B_2}{B_1} \frac{l_{z,2}}{l_{z,1}} \left(\frac{d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},2}} \right)^2} = \frac{f_{21}}{\gamma_{21}} \quad (\text{A.43})$$

$$\text{mit } \gamma_{12} = 1 + \frac{B_1}{B_2} \frac{l_{z,1}}{l_{z,2}} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \quad \text{und} \quad \gamma_{21} = 1 + \frac{B_2}{B_1} \frac{l_{z,2}}{l_{z,1}} \left(\frac{d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},2}} \right)^2$$

Durch die im Fall I b) mögliche gegenseitige Verformung von Schicht und Substrat wird die elastische Dehnung $\epsilon_{0,1}$ der Schicht gegenüber dem Fall I a) mit starrem Substrat entsprechend Gleichung (A.3) um den Faktor γ_{12} verkleinert. Das Substrat nimmt nun eine elastische Dehnung $\epsilon_{0,2}$ vom Betrag f_{21}/γ_{21} auf. Wenn die elastischen Eigenschaften Y_1 , Y_2 , ν_1 und ν_2 , die Netzebenenabstände $d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl},2}$ und die Schichtdicken $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ beider Materialien jeweils ähnlich groß sind, teilen sich die zum Ausgleich der Fehlpassung nötigen Dehnungen bzw. Stauchungen zu gleichen Beträgen auf beide Materialien auf, d.h. $\gamma_{12} \approx \gamma_{21} \approx 2$ und damit $\epsilon_{0,1} \approx -\epsilon_{0,2}$.

Die elastische Energie $E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{Ib})}/A$ des Gesamtsystems im mechanischen Gleichgewicht erhält man durch Wiedereinsetzen von Gleichung (A.42) und (A.42) in (A.40):

$$\frac{E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{Ib})}}{A} = B_1 \left(\frac{f_{12}}{\gamma_{12}} \right)^2 l_{z,1} + B_2 \left(\frac{f_{21}}{\gamma_{21}} \right)^2 l_{z,2} \quad (\text{A.44})$$

Elastische Relaxation, Fall II b) Wenn die Ausdehnung $l_1 = l_2 = l$ der gemeinsamen Phasengrenze der beiden Materialien klein gegenüber den Schichtdicken $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ ist, sind auch die Ausdehnungen $\delta_{0,1}$ und $\delta_{0,2}$ der elastisch verspannten Bereiche klein gegenüber $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$. Die Summe der elastischen Energie E_{elast}/A für das Gesamtsystem entsprechend Gleichung (A.39) kann für diesen Fall aus den bereits abgeleiteten elastischen Energien für die einzelnen Materialien auf starren Substraten entsprechend Gleichung (A.35) zusammengesetzt werden:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{IIb})}}{A} &= \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1 \epsilon_{0,1}^2 l + \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2 \epsilon_{0,2}^2 l \\ &= \left[\sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1 \left(\frac{d_{\text{hkl}0}}{d_{\text{hkl},1}} - 1 \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2 \left(\frac{d_{\text{hkl}0}}{d_{\text{hkl},2}} - 1 \right)^2 \right] l \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

Durch Minimieren der elastischen Energie $d[E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{IIb})}/A]/d(d_{\text{hkl}0}) = 0$ des Gesamtsystems erhält man den Wert für $d_{\text{hkl}0}^{\text{Glgw}}$ im mechanischen Gleichgewicht. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Ausdrücke $\sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1$ und $\sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2$, die nur Eigenschaften eines der beiden Materialien enthalten, mit C_1 und C_2 abgekürzt:

$$\begin{aligned} \frac{d[E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{IIb})}/A]}{d(d_{\text{hkl}0})} &= 2l \left[\frac{C_1}{d_{\text{hkl},1}} \left(\frac{d_{\text{hkl}0}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},1}} - 1 \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_2}{d_{\text{hkl},2}} \left(\frac{d_{\text{hkl}0}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},2}} - 1 \right) \right] = 0 \\ d_{\text{hkl}0}^{\text{Glgw}} &= \frac{C_1/d_{\text{hkl},1} + C_2/d_{\text{hkl},2}}{C_1/d_{\text{hkl},1}^2 + C_2/d_{\text{hkl},2}^2} \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

Damit erhält man für die Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ der beiden Materialien in der Phasengrenze in Gleichung (A.36) und (A.37):

$$\epsilon_{0,1} = \frac{d_{\text{hkl},2} - d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},1}} \frac{1}{1 + \frac{C_1}{C_2} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2} = \frac{f_{12}}{\chi_{12}} \quad (\text{A.47})$$

$$\epsilon_{0,2} = \frac{d_{\text{hkl},1} - d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},2}} \frac{1}{1 + \frac{C_2}{C_1} \left(\frac{d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},2}} \right)^2} = \frac{f_{21}}{\chi_{21}} \quad (\text{A.48})$$

$$\text{mit } \chi_{12} = 1 + \frac{C_1}{C_2} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \quad \text{und} \quad \chi_{21} = 1 + \frac{C_2}{C_1} \left(\frac{d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},2}} \right)^2$$

Durch die im Fall II b) mögliche gegenseitige Verformung der Kristallite aus Phase 1 und 2 wird die elastische Dehnung $\epsilon_{0,1}$ der Phase 1 gegenüber dem Fall II a) mit einer starren Phase 2 entsprechend Gleichung (A.3) um den Faktor χ_{12} verkleinert. Die Kristallite der Phase 2 nehmen nun eine elastische Dehnung $\epsilon_{0,2}$ vom Betrag f_{21}/χ_{21} auf. Wenn die elastischen Eigenschaften G_1 , G_2 , ν_1 und ν_2 und die Netzebenenabstände $d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl},2}$ beider Materialien jeweils ähnlich groß sind, teilen sich die zum Ausgleich der Fehlpassung nötigen Dehnungen bzw. Stauchungen zu gleichen Beträgen auf beide Materialien auf, d.h. $\chi_{12} \approx \chi_{21} \approx 2$ und damit $\epsilon_{0,1} \approx -\epsilon_{0,2}$.

Die Ausdehnungen $\delta_{0,1}$ und $\delta_{0,2}$ der elastisch verspannten Bereiche sind nach Gleichung (A.34) nur von Materialkonstanten und der Ausdehnung l der gemeinsamen Phasengrenze der Materialien abhängig:

$$\delta_{0,1} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{1 - \nu_1}{1 + \nu_1}} l \quad (\text{A.49})$$

$$\delta_{0,2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{1 - \nu_2}{1 + \nu_2}} l \quad (\text{A.50})$$

Die elastische Energie $E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{IIb})}/A$ des Gesamtsystems im mechanischen Gleichgewicht erhält man durch Wiedereinsetzen von Gleichung (A.47) und (A.48) in (A.45):

$$\frac{E_{\text{elast,kohärent}}^{(\text{IIb})}}{A} = l \left[C_1 \left(\frac{f_{12}}{\chi_{12}} \right)^2 + C_2 \left(\frac{f_{21}}{\chi_{21}} \right)^2 \right] \quad (\text{A.51})$$

A.6 Isostatischer Druck

Der isostatische Druck an einem Punkt in der Schicht hängt nur von den dort herrschenden Spannungen σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} ab:

$$p = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (\text{A.52})$$

Mit Gleichung (A.22), (A.23) und (A.20) erhält man:

$$p = -\frac{2}{3} \frac{Y}{1 - \nu} \epsilon_0 e^{-\frac{z}{\delta_0}} = -\frac{4}{3} \frac{1 + \nu}{1 - \nu} G \epsilon_0 e^{-\frac{z}{\delta_0}} \quad (\text{A.53})$$

Unmittelbar an der Phasengrenze ($z = 0$) liegen daher isostatische Drucke im Bereich von etwa $-0,95 \cdot \epsilon_0 \cdot Y$ Pa bis $-1,11 \cdot \epsilon_0 \cdot Y$ Pa vor, wenn man wieder einen typischen Wert für das Poisson-Verhältnis von 0,3 bis 0,4 bei keramischen Materialien vorgibt. In Materialien wie YSZ und Y_2O_3 findet man ein Elastizitätsmodul Y in der Größenordnung von 200 GPa. Im Falle einer Dehnung ϵ_0 bzw. Fehlpassung f von $-0,03$ (-3%) ergeben sich dann Drücke im Bereich von 5,7 GPa bis 6,7 GPa.

Anhang B

Stufenversetzungen und Versetzungsnetzwerke

B.1 Elastische Energie einer Schrauben- und einer Stufenversetzung

Bei der Ableitung der im Verzerrungsfeld einer Versetzung gespeicherten elastischen Energie pro Längeneinheit geht man entsprechend Abbildung B.1 und B.2 als Modell von einem elastisch verformten zylindrischen Ring mit einem inneren Durchmesser r_0 und einem äußeren Durchmesser R aus. Die Versetzungslinie befindet sich im Mittelpunkt des Rings. Dieses Modellbild zur Beschreibung einer Versetzung wird in allen Standardwerken, wie von Hull/Bacon [112] und von Sutton/Baluffi [83], zu diesem Thema verwendet. Die für dieses Arbeit wichtigen Beziehungen werden im folgenden kurz wiedergegeben.

Der elastisch verformbare Ring wird entlang der Ebene LMNO um den Betrag des Burgers-Vektors $|\vec{b}|$ der Versetzung geschert. Im Falle einer Schraubenversetzung geschieht dies entsprechend Abbildung B.1 in Richtung der z -Achse (parallel zur Versetzungslinie). Im Falle einer Stufenversetzung wird entsprechend Abbildung B.2 senkrecht zur z -Achse geschert. Aus den Verschiebungen aller Volumenelemente werden die Dehnungen und Spannungen entsprechend Gleichung (A.7) bis (A.12) berechnet. Für eine Schraubenversetzung erhält man:

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0 \\ \sigma_{xz} &= \sigma_{zx} = -\frac{G |\vec{b}|}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \sigma_{yz} &= \sigma_{zy} = \frac{G |\vec{b}|}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2}\end{aligned}\tag{B.1}$$

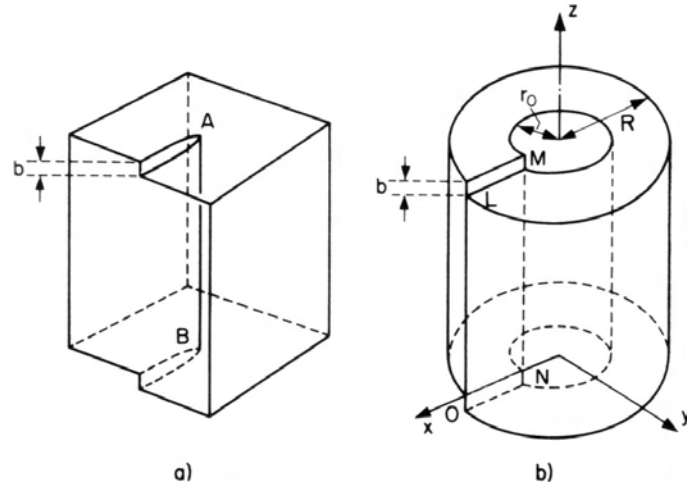


Abbildung B.1: Modell für die Berechnung der elastischen Energie einer Schraubenversetzung a). Ein zylindrischer Ring b) mit dem Innendurchmesser r_0 und dem Außendurchmesser R wird in der Ebene $LMNO$ aufgeschnitten und um den Burgers-Vektor \vec{b} parallel zur Versetzungslinie (z -Achse) verschoben. Abbildung nach Hull/Bacon [112].

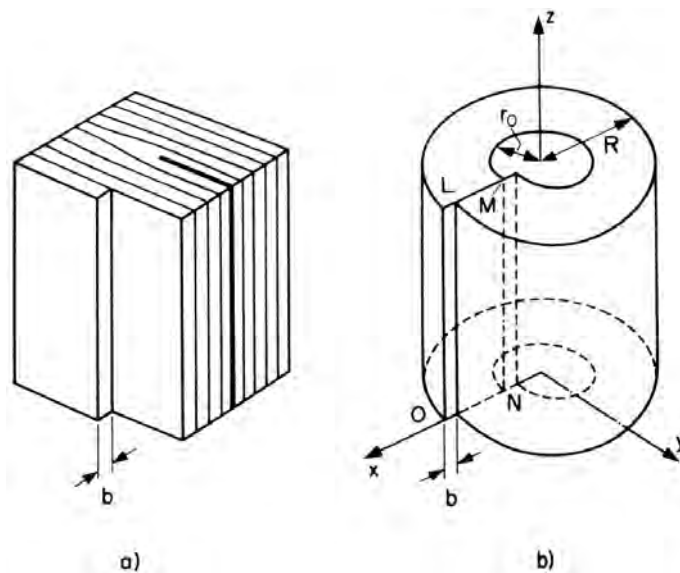


Abbildung B.2: Modell für die Berechnung der elastischen Energie einer Stufenversetzung a). Ein zylindrischer Ring b) mit dem Innendurchmesser r_0 und dem Außendurchmesser R wird in der Ebene $LMNO$ aufgeschnitten und um den Burgers-Vektor \vec{b} senkrecht zur Versetzungslinie (z -Achse) verschoben. Abbildung nach Hull/Bacon [112].

Für eine Stufenversetzung ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xx} &= -\frac{G |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu)} y \frac{3x^2 + y^2}{(x^2 + y^2)^2} \\
 \sigma_{yy} &= \frac{G |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu)} y \frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2} \\
 \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\
 \sigma_{xy} = \sigma_{yx} &= \frac{G |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu)} x \frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2} \\
 \sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} &= 0
 \end{aligned} \tag{B.2}$$

Die elastische Energie, die in den Spannungsfeldern der Versetzungen gespeichert ist, kann nach Gleichung (A.28) berechnet werden. Die elastische Energie einer Schraubenversetzung pro Längeneinheit ist proportional dem Schermodul G und proportional dem Quadrat des Burgers-Vektor \vec{b} :

$$\frac{E_{\text{Schraube}}}{L} = \frac{G |\vec{b}|^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{E_{\text{Schraube,Kern}}}{L} \tag{B.3}$$

Die elastische Energie einer Stufenversetzung pro Längeneinheit hängt zusätzlich noch vom Poisson-Verhältnis ν ab:

$$\frac{E_{\text{Stufe}}}{L} = \frac{G |\vec{b}|^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{E_{\text{Stufe,Kern}}}{L} \tag{B.4}$$

Die lineare Elastizitätstheorie, die zur Ableitung von Gleichung (B.3) und (B.4) benutzt wird, gilt nur streng außerhalb des Radius r_0 um die Versetzung (Versetzungskern). Innerhalb des inneren Radius r_0 müssen nichtlineare, atomistische Theorien verwendet werden. Die Anteile $E_{\text{Schraube,Kern}}$ und $E_{\text{Stufe,Kern}}$ der Versetzungskerne an der gesamten elastischen Energie ist im Allgemeinen klein und kann häufig vernachlässigt werden. Gute Näherungen für die elastischen Energien der Versetzungskerne sind:

$$\frac{E_{\text{Schraube,Kern}}}{L} = \frac{G |\vec{b}|^2}{4\pi} \tag{B.5}$$

$$\frac{E_{\text{Stufe,Kern}}}{L} = \frac{G |\vec{b}|^2}{4\pi(1-\nu)} \tag{B.6}$$

In dem verwendeten Modell nehmen die elastischen Dehnungen und Scherungen nur umgekehrt proportional zum Abstand von der Versetzungslinie ab. Die elastische Energie nimmt daher logarithmisch mit dem äußeren Abstand zu, d.h. sie divergiert. Über den Parameter R muß der Abstand zur nächsten Oberfläche oder nächsten Versetzung eingeführt werden, ab dem der elastische Einflussbereich der Versetzung mathematisch endet.

Bei Berücksichtigung der elastischen Energie der Versetzungskerne in den Gleichungen (B.5) und (B.6) erhält man für die elastische Energie einer Schrauben- bzw. Stufenversetzung:

$$\begin{aligned}\frac{E_{\text{Schraube}}}{L} &= \frac{G |\vec{b}|^2}{4\pi} \left(\ln \frac{R}{r_0} + 1 \right) \\ &= \frac{G |\vec{b}|^2}{4\pi} \ln \frac{eR}{r_0} = \frac{G |\vec{b}|^2}{4\pi} \ln \frac{\alpha R}{|\vec{b}|}\end{aligned}\quad (\text{B.7})$$

$$\frac{E_{\text{Stufe}}}{L} = \frac{G |\vec{b}|^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{eR}{r_0} = \frac{G |\vec{b}|^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{\alpha R}{|\vec{b}|} \quad (\text{B.8})$$

Das Verhältnis zwischen dem Betrag des Burgers-Vektors $|\vec{b}|$ und dem Radius r_0 des Versetzungskerns multipliziert mit e wird in der Literatur vielfach mit α bezeichnet. In dem Parameter α sind die elastischen Eigenschaften und die geometrische Ausdehnung des Versetzungskern zusammengefasst. Der Parameter ist materialabhängig. Die Abmessung des Versetzungskerns kann nicht kleiner als der Burgers-Vektor sein. Üblicherweise liegt r_0 zwischen $|\vec{b}|$ und $4|\vec{b}|$, d.h. die Werte für α bewegen sich rechnerisch zwischen 0,68 und 2,72. Experimentell findet man Werte zwischen 1 und 4.

Die elastische Energie einer gemischten Versezung mit Schrauben- und Stufenanteil errechnet sich durch Superposition der elastischen Energien gemäß Gleichung (B.7) und (B.8). Der Neigungswinkel θ des Burgers-Vektors gegen die Versetzungslinie und damit die Projektion b_z des Burgers-Vektors auf die Versetzungslinie bzw. die Projektion $\sqrt{b_x^2 + b_y^2}$ auf eine Richtung senkrecht dazu bestimmen den Schrauben- und den Stufenanteil¹:

$$\begin{aligned}\frac{E_{\text{Versetzung}}}{L} &= \frac{G [b_x^2 + b_y^2 + (1-\nu)b_z^2]}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{\alpha R}{|\vec{b}|} \\ &= \frac{G |\vec{b}|^2 (1-\nu \cos^2 \theta)}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{\alpha R}{|\vec{b}|}\end{aligned}\quad (\text{B.9})$$

Ein Winkel von $\theta = 0^\circ$ entspricht einer reinen Schraubenversetzung, ein Winkel von $\theta = 90^\circ$ entspricht einer reinen Stufenversetzung.

B.2 Isostatischer Druck

Aus den ortsabhängigen Spannungen kann über Gleichung (A.52) der lokale isostatische Druck in der Umgebung einer Versetzung berechnet werden. Die Spannungskomponenten σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} für eine Schraubenversetzung in Gleichung (B.1) sind alle gleich null. Es existieren nur Scherspannungen. Damit ist auch der isostatische Druck um eine Schraubenversetzung gleich null [83, 112]:

$$p_{\text{Schraube}}(x, y, z) = 0 \quad (\text{B.10})$$

¹Wenn der Burgers-Vektor \vec{b} mit z -Achse (Versetzungslinie) einen Winkel θ einschließt gilt $\cos^2 \theta = b_z^2 / |\vec{b}|^2$ bzw. $|\vec{b}| = \sqrt{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2}$

Bei einer Stufenversetzung liegen neben Scherspannungen auch kompressive und dilative Spannungskomponenten vor, d.h. entsprechend Gleichung (B.2) sind σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} von null verschieden. Aus dem Modell ergibt sich für den isostatischen Druck:

$$p_{\text{Stufe}}(x, y, z) = \frac{3}{2} \frac{G|\vec{b}|}{2\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{y}{x^2 + y^2} \quad (\text{B.11})$$

Um eine Stufenversetzung existiert ein dipolförmiges Spannungsfeld. Auf der Seite mit der zusätzlichen Gitterebene findet man einen positiven (kompressiven) Druck, auf der gegenüberliegenden Seite negativen (dilativen) Druck.

B.3 Elastische Energie eines quadratischen und eines hexagonalen Versetzungsnetzwerkes

Um für ein regelmäßiges Netzwerk aus Fehlpassungsversetzungen eine mittlere elastische Energie pro Flächeneinheit zu bestimmen, muss die Flächendichte der Versetzungen ermittelt werden. Für ein Flächenelement, welches das sich wiederholende Motiv des Netzwerkes komplett enthält, wird die Fläche und die Gesamtlänge der darin enthaltenen Versetzungen berechnet. In einem quadratischen Netzwerk aus Fehlpassungsversetzungen entsprechend Abbildung B.3 a) mit dem Abstand D zwischen den Versetzungen erhält man für Länge und Fläche:

$$\text{Länge} = 2 \times D = 2D \quad (\text{B.12})$$

$$\text{Fläche} = D^2 \quad (\text{B.13})$$

In einem hexagonalen Netzwerk entsprechend Abbildung B.3 b) mit dem Abstand D zwischen den Versetzungen erhält man für Länge und Fläche:

$$\text{Länge} = 6 \times \frac{1}{3} \sqrt{3} D = 2\sqrt{3} D \quad (\text{B.14})$$

$$\text{Fläche} = D \times 3 \times \frac{1}{3} \sqrt{3} D = \sqrt{3} D^2 \quad (\text{B.15})$$

Die elastische Energie des entsprechenden Versetzungsnetzwerkes erhält man aus der elastischen Energie $E_{\text{Versetzung}}/L$ der Versetzung pro Längeneinheit durch Multiplizieren mit der Versetzungslänge in dem betrachteten Flächenelement und Dividieren durch dessen Fläche. Für quadratische wie auch hexagonale Netzwerke erhält man das gleiche Ergebnis:

$$\frac{E_{\text{Netzwerk}}}{A} = \frac{\text{Länge}}{\text{Fläche}} \frac{E_{\text{Versetzung}}}{L} = \frac{2}{D} \frac{E_{\text{Versetzung}}}{L} \quad (\text{B.16})$$

Für Netzwerke aus reinen Stufenversetzungen ($\theta = 90^\circ$) als Fehlpassungsversetzungen erhält man mit Gleichung (B.9) eine elastische Energie pro Flächeneinheit von [83, 112]:

$$\frac{E_{\text{Netzwerk}}}{A} = \frac{G|\vec{b}|^2}{2\pi(1-\nu)D} \ln \frac{\alpha R}{|\vec{b}|} \quad (\text{B.17})$$

Hierbei ist \vec{b} der Burgers-Vektor der Versetzung, G ist das Schermodul und ν das Poisson-Verhältnis des umgebenen Materials.

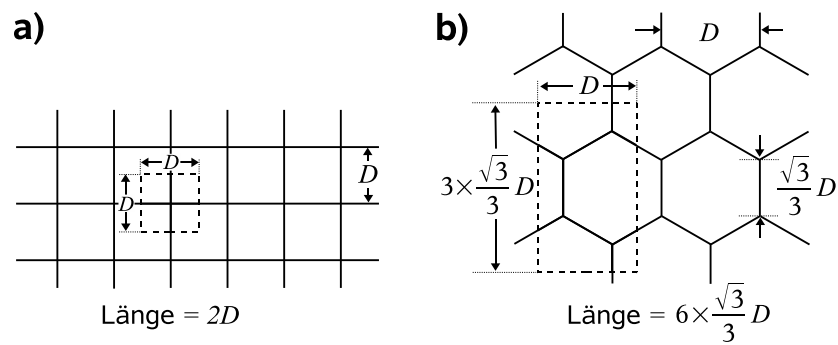


Abbildung B.3: Quadratisches a) und hexagonales Versetzungsnetzwerk b). Mit einer gestrichelt Linie wird jeweils ein Flächenelement umfasst, welches das sich wiederholende Motiv des Netzwerkes komplett enthält. Die Gesamtlänge der in den Flächenelementen befindlichen Versetzungslinien sind unterhalb der Zeichnungen angegeben.

Anhang C

Kritische Parameter für die Bildung von Fehlpassungsversetzungen

C.1 Fehlpassung, elastische Dehnung und Versetzungsdichte

Wenn in einer kohärenten Grenzfläche zwischen einer Phase 1 und einer Phase 2 die elastische Verspannung einen kritischen Wert überschreitet, geht diese unter Bildung von Fehlpassungsversetzungen in eine semikohärente Grenzfläche über [111–113, 134–137]. Von diesem Punkt an ist es energetisch günstiger, wenn die in der Grenzfläche homogen verteilte elastische Verspannung in Fehlpassungsversetzungen lokalisiert wird. In diesem Anhang soll der Einfluss der in Anhang A behandelten elastischen Relaxation auf die Bildung von Fehlpassungsversetzungen abgeschätzt werden. Durch die Ausbildung eines inhomogenen Spannungsfeldes verkleinert die elastische Energiedichte gegenüber einer homogenen Verspannung. Es ist daher im Vergleich erst bei größeren Fehlpassungen mit der Bildung von Fehlpassungsversetzungen zu rechnen [145–149].

Zur Berechnung des kritischen Werts für die elastische Verspannung in einer kohärenten Grenzfläche bzw. zur Berechnung des gegenseitigen Abstands D der Fehlpassungsversetzungen in einer semikohärenten Grenzfläche im mechanischen Gleichgewicht muss das Minimum der elastischen Gesamtenergie gefunden werden. Die Gesamtenergie setzt sich zusammen aus der elastischen Energie des Versetzungsnetzwerkes und der elastischen Verspannungsenergie, die zum Ausgleich der Fehlpassung f_{12} bzw. f_{21} zwischen den Gittern aufgebracht werden muss:

$$\frac{E_{\text{elast,gesamt}}}{A} = \frac{E_{\text{elast,kohärent}}}{A} + \frac{E_{\text{Netzwerk}}}{A} \quad (\text{C.1})$$

In einer semikohärenten Grenzfläche bilden die Fehlpassungsversetzungen ein regelmäßiges Netzwerk in der Grenzfläche. Ein quadratisches oder ein hexagonales Netzwerk aus Stufenversetzungen mit dem gegenseitigen Abstand D

Anhang C. Kritische Parameter für die Bildung von Fehlpassungsversetzungen

hat eine elastische Energie pro Flächeneinheit entsprechend Gleichung (B.17) in Anhang B:

$$\frac{E_{\text{Netzwerk}}}{A} = \frac{G |\vec{b}|^2}{2\pi(1-\nu)D} \ln \frac{\alpha R}{|\vec{b}|} \quad (\text{C.2})$$

Zum Ausgleich der Fehlpassung f_{12} bzw. f_{21} tragen nur die Komponenten der Burgers-Vektoren \vec{b} parallel zur Grenzfläche bei.

Der gegenseitige Abstand D der Fehlpassungsversetzungen mit den Burgers-Vektoren \vec{b} ergibt sich, wenn die beiden Gitterebenen nicht gegeneinander verkippt sind und keine elastische Restdehnung zwischen den Versetzungen verbleibt, zu [83, 157]:

$$D = \frac{|\vec{b}|}{f_{12}} \quad (\text{C.3})$$

Die Fehlpassung f_{12} ist entsprechend Gleichung (A.1) definiert, d.h. für die weiteren Betrachtungen muss angenommen werden, dass der Netzebenenabstand in Phase 1 stets kleiner als in Phase 2 ist, da sonst D negativ wird. Für diesen Fall enden die zusätzliche Netzebenen aus der Phase 1 an den Fehlpassungsversetzungen in der Phasengrenze. Zur Berechnung der elastischen Energie des Versetzungsnetzwerks nach Gleichung (C.2) werden der Einfachheit halber die elastischen Konstanten der Phase 1 eingesetzt.

Wenn die Fehlpassung f_{12} nicht vollständig von den Fehlpassungsversetzungen ausgeglichen wird und noch elastische Dehnungen in der Grenzfläche verbleiben, müssen diese abhängig von dem unterschiedlichen mechanischen Verhalten der aneinandergrenzenden Phasen in Gleichung (C.3) berücksichtigt werden.

Für die in Anhang A behandelten Fälle I a) und II a) mit einem starren Substrat (Phase 2) geht nur die Dehnung $\epsilon_{0,1}$ der als Schicht vorliegenden Phase 1 mit ein, $\epsilon_{0,2}$ ist null:

$$D = \frac{|\vec{b}|}{f_{12} - \epsilon_{0,1}} \quad \text{mit} \quad \epsilon_{0,1} = \frac{d_{\text{hkl}0} - d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},1}} \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{|\vec{b}|}{D} = \frac{d_{\text{hkl},2} - d_{\text{hkl}0}}{d_{\text{hkl},1}} \quad (\text{C.5})$$

Hierbei sind $d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl},2}$ die Netzebenenabstände im Volumen der Schicht und im Volumen des Substrats. Der Netzebenenabstand der Schicht im mechanischen Gleichgewicht an der Phasengrenze zum Substrat ist $d_{\text{hkl}0}$.

In den Fällen I b) und II b) sind beide Phasen elastisch verformbar. Die Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ beider Phasen 1 und 2 sind mit einzubeziehen:

$$D = \frac{|\vec{b}|}{f_{12} - \epsilon_{0,1} + \epsilon_{0,2}} \quad (\text{C.6})$$

$$\text{mit} \quad \epsilon_{0,1} = \frac{d_{\text{hkl}0,1} - d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},1}} \quad \text{und} \quad \epsilon_{0,2} = \frac{d_{\text{hkl}0,2} - d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},2}}$$

$$\frac{|\vec{b}|}{D} = \frac{d_{\text{hkl}0,2} - d_{\text{hkl}0,1}}{d_{\text{hkl},1}} \quad (\text{C.7})$$

Die Netzebenenabstände der Phasen 1 und 2 im Volumen sind wieder mit $d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl},2}$ bezeichnet. Für die Netzebenenabstände im mechanischen Gleichgewicht der Phasen 1 und 2 an der Phasengrenze stehen $d_{\text{hkl}0,1}$ und $d_{\text{hkl}0,2}$.

C.2 Erstes Material elastisch verformbar, zweites Material starr

Die Gesamtenergie $E_{\text{elast,gesamt}}/A$ in Gleichung (C.1) kann mit der elastischen Energie E_{Netzwerk}/A des Versetzungsnetzwerkes in Gleichung (C.2) und den elastischen Energien $E_{\text{elast,kohärent}}/A$ der kohärent verformten Grenzflächen entsprechend der in Anhang A behandelten Grenzfälle I a), I b), II a) und II b) in Gleichung (A.32), (A.35), (A.40) und (A.45) ausgedrückt werden. Die kritischen Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ in den Phasen 1 und 2 für eine kohärente Phasengrenze und die Versetzungsdichten $1/D$ im mechanischen Gleichgewicht für eine semikohärente Phasengrenze erhält man durch Minimierung der Gesamtenergie $E_{\text{elast,gesamt}}/A$:

Keine elastische Relaxation, Fall I a) Auf einem starren Substrat befinden sich elastisch verformbare, horizontal ausgedehnte Kristallite mit einer vertikalen Ausdehnung $l_{z,1}$. Die horizontale Ausdehnung l ist groß gegenüber der vertikalen Ausdehnung $l_{z,1}$ (Schichtdicke). Der Fall I a) ist bereits vielfach in der Literatur behandelt worden [113, 134–137]. Mit den Gleichungen (A.32), (C.2) und (C.4) ergibt sich für die elastische Energie des Gesamtsystems als Funktion der Dehnung $\epsilon_{0,1}$ in den Schichtkristalliten:

$$\frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ia})}}{A} = 2G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1} \epsilon_{0,1}^2 l_{z,1} + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} (f_{12} - \epsilon_{0,1}) \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} \quad (\text{C.8})$$

für $l_{z,1} < D/2$ gilt $R = l_{z,1}$

Der Abstand R der einzelnen Versetzungen zur nächsten Oberfläche wird mit der Dicke $l_{z,1}$ der Schicht gleichgesetzt. Dies ist eine gute Näherung, solange der halbe Abstand $D/2$ zwischen den Fehlpassungsversetzungen groß gegen die Schichtdicke $l_{z,1}$ ist. Das Minimum der elastischen Energie des Gesamtsystems findet man im mechanischen Gleichgewicht als Nullstelle $\epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}}$ der Ableitung von Gleichung (C.8) nach der Dehnung $\epsilon_{0,1}$:

$$\frac{d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ia})}/A]}{d\epsilon_{0,1}} = 4G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1} \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}} l_{z,1} - \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} = 0$$

$$\epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}} = \frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} \quad (\text{C.9})$$

Die im mechanischen Gleichgewicht in einer semikohärenten Grenzfläche vorliegende Versetzungsdichte $1/D$ bzw. $|\vec{b}|/D$ (normiert auf den Burgers-Vektor) erhält man über Gleichung (C.4):

$$\frac{|\vec{b}|}{D} = f_{12} - \frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} \quad (\text{C.10})$$

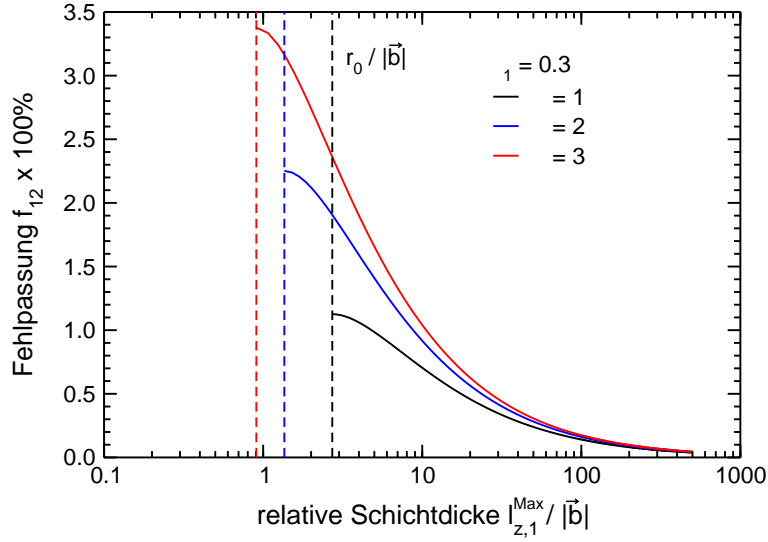


Abbildung C.1: Fehlpassung f_{12} als Funktion der relativen maximalen Dicke $l_{z,1}^{\text{Max}}/|\vec{b}|$ einer Schicht auf einem starren Substrat für Fall I a). Die Kurven sind nach Gleichung (C.11) für ein Poisson-Verhältnis ν_1 von 0,3 und für ein α mit den Werten 1, 2 und 3 berechnet.

Für sehr große Schichtdicken $l_{z,1}$ geht Gleichung (C.10) in Gleichung (C.3) über und D erreicht den allein von der Fehlpassung f_{12} bestimmten Grenzwert. Der Übergang von einer semikohärenten zu einer kohärenten Grenzfläche findet statt, wenn der Abstand D zwischen den Fehlpassungsversetzungen über alle Grenzen wächst bzw. die Versetzungsdichte $1/D$ gegen null geht. Damit ergibt sich durch Nullsetzen von Gleichung (C.10) eine Bestimmungsgleichung für eine maximale Dicke $l_{z,1}^{\text{Max}}$ (Ausdehnung senkrecht zur Phasengrenze) der Schicht:

$$f_{12} = \frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}^{\text{Max}}} \ln \frac{\alpha l_{z,1}^{\text{Max}}}{|\vec{b}|}$$

$$\frac{l_{z,1}^{\text{Max}}}{|\vec{b}|} = -\frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{1}{f_{12}} W_{-1} \left[-\frac{8\pi(1+\nu_1)}{\alpha} f_{12} \right] \quad (\text{C.11})$$

Im Fall I a) kann daher für eine gegebene Fehlpassung f_{12} nur unterhalb einer Schichtdicke $l_{z,1}^{\text{Max}}$ eine kohärente Phasengrenze vorliegen. In Abbildung C.1 ist für typische Werte von ν_1 und α die Fehlpassung f_{12} aufgetragen gegen die auf den Burgers-Vektor bezogene, maximale Schichtdicke $l_{z,1}^{\text{Max}}/|\vec{b}|$. Oberhalb von $l_{z,1}^{\text{Max}}$ ist die Bildung von Fehlpassungsversetzungen energetisch günstiger. Wenn ein Burgers-Vektor mit einer Länge von 3 Å angenommen wird, können kohärente Phasengrenzen mit Fehlpassungen kleiner als 1% nur bis zu Schichtdicken kleiner als ~ 3 nm existieren. Schichtdicken bis 7 nm erfordern eine Fehlpassung kleiner als $\sim 0,5\%$.

Im semikohärenten Fall muss für den Abstandsparameter R formal eine andere Näherung verwendet werden, wenn die Schichtdicke $l_{z,1}$ groß gegen den

halben Abstand $D/2$ der Versetzungen untereinander ist. Ab diesem Punkt kann man den Abstand R zur nächsten Oberfläche bzw. zum Einflussbereich der nächsten Versetzung gleich dem halben Versetzungsabstand $D/2$ setzen:

$$\frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ia}')} }{A} = 2G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1} \epsilon_{0,1}^2 l_{z,1} + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} (f_{12} - \epsilon_{0,1}) \ln \frac{\alpha}{2(f_{12} - \epsilon_{0,1})} \quad (\text{C.12})$$

$$\text{für } l_{z,1} > D/2 \text{ gilt } R = \frac{D}{2} = \frac{|\vec{b}|}{2(f_{12} - \epsilon_{0,1})}$$

Das Minimum der elastischen Energie des Gesamtsystems findet man wieder als Nullstelle $\epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}'}$ der Ableitung von Gleichung (C.12) nach der Dehnung $\epsilon_{0,1}$:

$$\begin{aligned} \frac{d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ia}')}/A]}{d\epsilon_{0,1}} &= 4G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1} \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}'} l_{z,1} - \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \ln \frac{\alpha}{2e(f_{12} - \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}'})} = 0 \\ \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}} &= \frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \ln \frac{\alpha}{2e(f_{12} - \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}'})} \\ \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}} &= f_{12} + \frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \\ W_{-1} &\left[-8\pi(1+\nu_1) \frac{l_{z,1}}{|\vec{b}|} \frac{\alpha}{2e} e^{-8\pi(1+\nu_1) \frac{l_{z,1}}{|\vec{b}|} f_{12}} \right] \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Die im mechanischen Gleichgewicht in einer semikohärenten Grenzfläche vorliegende Versetzungsdichte $1/D$ erhält man über Gleichung (C.4):

$$\begin{aligned} \frac{|\vec{b}|}{D} &= f_{12} - \frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \ln \frac{\alpha D}{2e|\vec{b}|} \\ \frac{|\vec{b}|}{D} &= -\frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} W_{-1} \left[-8\pi(1+\nu_1) \frac{l_{z,1}}{|\vec{b}|} \frac{\alpha}{2e} e^{-8\pi(1+\nu_1) \frac{l_{z,1}}{|\vec{b}|} f_{12}} \right] \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

In Abbildung C.2 ist die auf den Betrag des Burgers-Vektor bezogene Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ als Funktion der ebenfalls auf den Betrag des Burgers-Vektor bezogenen Schichtdicke $l_{z,1}/|\vec{b}|$ nach Gleichung (C.10) und nach Gleichung (C.14) aufgetragen. Für $l_{z,1} < D/2$ bzw. zur Berechnung des Übergangs in eine kohärente Phasengrenze muss mit Gleichung (C.10) gerechnet werden. Für $l_{z,1} > D/2$ muss formal Gleichung (C.21) benutzt werden. Da die elastische Energie einer Versetzung nur logarithmisch mit dem Radius R ansteigt, ist der Fehler, der bei Verwendung von Gleichung (C.10) anstatt Gleichung (C.14) gemacht wird, im Allgemeinen nur sehr klein.

Elastische Relaxation, Fall II a) Auf einem starren Substrat befinden sich elastisch verformbare Kristallite mit einer horizontalen Ausdehnung l und einer demgegenüber großen vertikalen Ausdehnung $l_{z,1}$. Solange der Abstand D zwischen den Versetzungen größer bzw. gleich der Abmessung l der Kontaktfläche zwischen dem Kristallit und dem Substrat ist, kann der Abstandsparameter R gleich $l/2$ gesetzt werden. Für die elastische Energie des Gesamtsystems

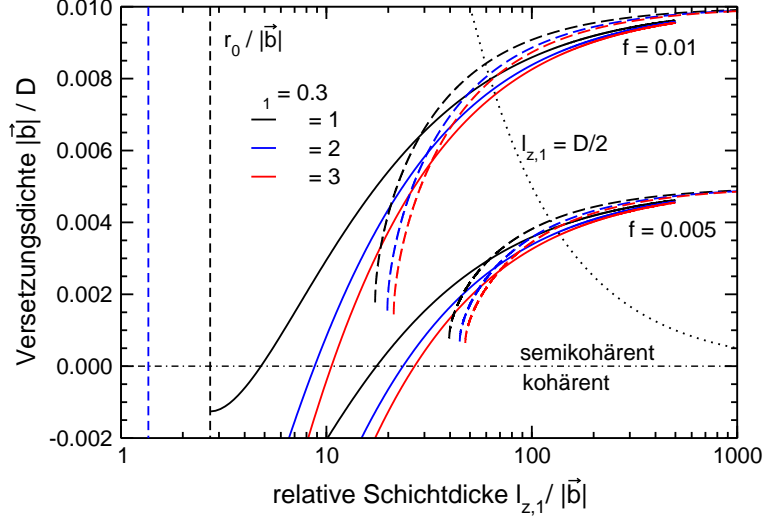


Abbildung C.2: Relative Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ als Funktion der relativen Dicke $l_{z,1}/|\vec{b}|$ einer Schicht auf einem starren Substrat für den Fall I a). Die durchgezogenen Kurven sind nach Gleichung (C.10) und die gestrichelten Kurven nach Gleichung (C.14) berechnet. Es wurde ein Poisson-Verhältnis ν_1 von 0,3 und ein α mit den Werten 1, 2 und 3 angenommen.

als Funktion der Dehnung $\epsilon_{0,1}$ in den Schichtkristalliten ergibt sich dann aus den Gleichungen (A.35), (C.2) und (C.2):

$$\frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIa})}}{A} = \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1 \epsilon_{0,1}^2 l + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} (f_{12} - \epsilon_{0,1}) \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} \quad (\text{C.15})$$

für $l < D$ gilt $R = l/2$

Wenn D kleiner als l wird, muss der Abstand R zwischen den Einflussbereichen der Versetzungen mit $D/2$ angegeben werden:

$$\frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIa}')}}{A} = \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1 \epsilon_{0,1}^2 l + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} (f_{12} - \epsilon_{0,1}) \ln \frac{\alpha}{2(f_{12} - \epsilon_{0,1})} \quad (\text{C.16})$$

für $l > D$ gilt $R = D/2$

Das mechanischen Gleichgewicht des Gesamtsystems findet man wieder als Minimum der elastischen Energie. Für $D > l$ erhält man aus Gleichung (C.15) durch Ableiten nach der Dehnung $\epsilon_{0,1}$ als Nullstelle $\epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}}$:

$$\frac{d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIa})}/A]}{d\epsilon_{0,1}} = 2G_1 \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}} l - \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} = 0$$

$$\epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}} = \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} \quad (\text{C.17})$$

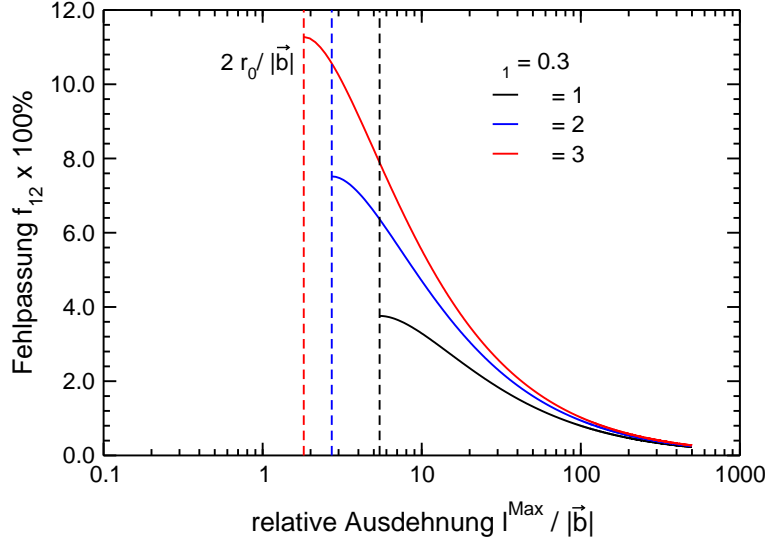


Abbildung C.3: Fehlpassung f_{12} als Funktion der relativen maximalen horizontalen Ausdehnung $l^{\text{Max}}/|\vec{b}|$ von Schichtkristalliten auf einem starren Substrat für Fall II a). Die Kurven sind nach Gleichung (C.19) für ein Poisson-Verhältnis ν_1 von 0,3 und für ein α mit den Werten 1, 2 und 3 berechnet.

Die im mechanischen Gleichgewicht in einer semikohärenten Grenzfläche vorliegende Versetzungsdichte $1/D$ bzw. $|\vec{b}|/D$ (normiert auf den Burgers-Vektor) erhält man über Gleichung (C.4):

$$\frac{|\vec{b}|}{D} = f_{12} - \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} \quad (\text{C.18})$$

Der Übergang von einer semikohärenten zu einer kohärenten Grenzfläche findet statt, wenn der Abstand D zwischen den Fehlpassungsversetzungen über alle Grenzen wächst bzw. die Versetzungsdichte $1/D$ gegen null geht. Damit ergibt sich durch Nullsetzen von Gleichung (C.18) eine Bestimmungsgleichung für eine maximale horizontale Ausdehnung l^{Max} (Ausdehnung der Phasengrenze) der Kristallite:

$$f_{12} = \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l^{\text{Max}}} \ln \frac{\alpha l^{\text{Max}}}{2|\vec{b}|}$$

$$\frac{l^{\text{Max}}}{|\vec{b}|} = -\frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{1}{f_{12}} W_{-1} \left[-\frac{4\pi\sqrt{1-\nu_1^2}}{\sqrt{3/2}} \frac{f_{12}}{\alpha} \right] \quad (\text{C.19})$$

Im Fall II a) kann daher für eine gegebene Fehlpassung f_{12} bei einem Kristalliten unabhängig von der vertikalen Ausdehnung $l_{z,1}$ bis zu einer maximalen horizontalen Ausdehnung l^{Max} eine kohärente Phasengrenze vorliegen [147]. In Abbildung C.3 ist für typische Werte von ν_1 und α die Fehlpassung f_{12} aufgetragen gegen die auf den Burgers-Vektor bezogene, maximale Ausdehnung $l^{\text{Max}}/|\vec{b}|$. Oberhalb von l^{Max} ist die Bildung von Fehlpassungsversetzungen energetisch günstiger. Wenn wieder ein Burgers-Vektor \vec{b} mit einem Betrag von 3 Å

angenommen wird, können kohärente Phasengrenzen mit Fehlpassungen kleiner als 1% bis zu einer maximalen Ausdehnung von ~ 20 nm existieren. Kohärente Phasengrenzen mit einer Ausdehnung bis 60 nm erfordern eine Fehlpassung kleiner als $\sim 0,5\%$.

Wenn im semikohärenten Fall die horizontale Ausdehnung l groß ist gegen den Abstand D der Versetzungen untereinander ($D < l$), muss zur Beschreibung der elastischen Energie des Gesamtsystems die Gleichung (C.15) verwendet werden. Durch Ableiten nach der Dehnung $\epsilon_{0,1}$ erhält man das Minimum der elastischen Energie als Nullstelle $\epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}'}$:

$$\begin{aligned} \frac{d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIa}')}/A]}{d\epsilon_{0,1}} &= 2G_1 \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}'} l - \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \ln \frac{\alpha}{2e(f_{12} - \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}'})} = 0 \\ \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}} &= \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \ln \frac{\alpha}{2e(f_{12} - \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}'})} \\ \epsilon_{0,1}^{\text{Glgw}} &= f_{12} + \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \\ &W_{-1} \left[-\frac{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}}{\sqrt{3/2}} \frac{l}{|\vec{b}|} \frac{\alpha}{2e} e^{-\frac{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}}{\sqrt{3/2}} \frac{l}{|\vec{b}|} f_{12}} \right] \quad (\text{C.20}) \end{aligned}$$

Die im mechanischen Gleichgewicht in einer semikohärenten Grenzfläche vorliegende Versetzungsdichte $1/D$ erhält man über Gleichung (C.4):

$$\begin{aligned} \frac{|\vec{b}|}{D} &= f_{12} - \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \ln \frac{\alpha D}{2e |\vec{b}|} \\ \frac{|\vec{b}|}{D} &= -\frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} W_{-1} \left[-\frac{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}}{\sqrt{3/2}} \frac{l}{|\vec{b}|} \frac{\alpha}{2e} e^{-\frac{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}}{\sqrt{3/2}} \frac{l}{|\vec{b}|} f_{12}} \right] \quad (\text{C.21}) \end{aligned}$$

In Abbildung C.4 ist die auf den Betrag des Burgers-Vektor bezogene Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ als Funktion der ebenfalls auf den Betrag des Burgers-Vektor bezogenen horizontalen Ausdehnung $l/|\vec{b}|$ der Schichtkristallite nach Gleichung (C.18) und nach Gleichung (C.21) aufgetragen. Für $l < D$ bzw. zur Berechnung des Übergangs in eine kohärente Phasengrenze muss mit Gleichung (C.18) gerechnet werden. Für $l > D$ steigt der Fehler von Gleichung (C.18) stark an. Die Versetzungsdichte wird in diesem Bereich besser von Gleichung (C.21) wiedergegeben.

C.3 Zwei elastisch verformbare Materialien

Keine elastische Relaxation, Fall I b) Auf einem elastisch verformbaren Substrat (Phase 2) mit der vertikalen Ausdehnung $l_{z,2}$ befinden sich elastisch verformbare, horizontal ausgedehnte Kristallite (Phase 1) mit einer vertikalen Ausdehnung $l_{z,1}$. Die horizontale Ausdehnung l der Kontaktflächen ist groß gegenüber der vertikalen Ausdehnung $l_{z,1}$ (Schichtdicke). Der Fall I b) gehört wie auch I a) zu den einfacheren Fällen, die bereits vielfach in der Literatur

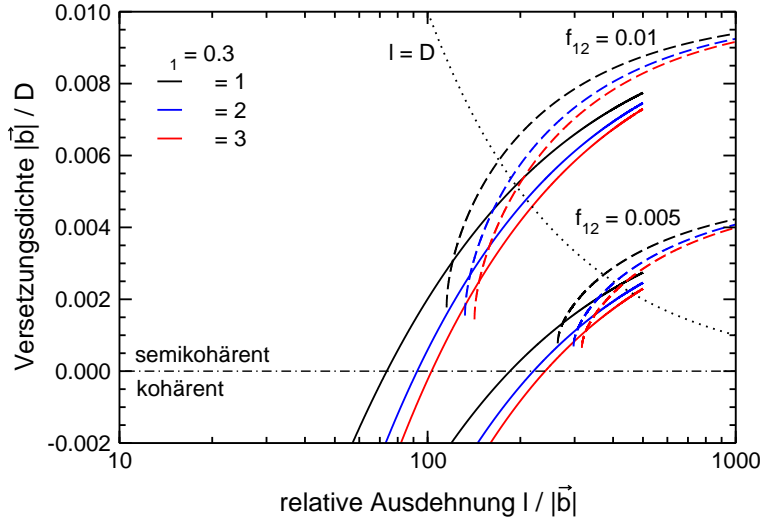


Abbildung C.4: Relative Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ als Funktion der relativen horizontalen Ausdehnung $l/|\vec{b}|$ der Schichtkristallite auf einem starren Substrat für den Fall II a). Die durchgezogenen Kurven sind nach Gleichung (C.18) und die gestrichelten Kurven nach Gleichung (C.21) berechnet. Es wurde ein Poisson-Verhältnis ν_1 von 0,3 und ein α mit den Werten 1, 2 und 3 angenommen.

behandelt worden sind [111, 138–144]. Mit den Gleichungen (A.40), (C.2) und (C.6) ergibt sich für die elastische Energie des Gesamtsystems als Funktion der Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ in den Schichtkristalliten und in dem Substrat:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib})}}{A} &= 2G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1} \epsilon_{0,1}^2 l_{z,1} + 2G_2 \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2} \epsilon_{0,2}^2 l_{z,2} \\ &\quad + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} (f_{12} - \epsilon_{0,1} + \epsilon_{0,2}) \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} \quad (\text{C.22}) \\ &\text{für } l_{z,1} < D/2 \text{ gilt } R = l_{z,1} \end{aligned}$$

Hierbei wird angenommen, dass die Schicht dünner als das Substrat ist. Wenn der halbe Abstand $D/2$ zwischen den Versetzungen kleiner als die Schichtdicke $l_{z,1}$ ist, kann diese wieder für R eingesetzt werden. Wenn die elastischen Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ mit den Netzebenenabständen $d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl},2}$ im Volumen der Phasen 1 und 2 und $d_{\text{hkl}0,1}$ und $d_{\text{hkl}0,2}$ an der Phasengrenze ausgedrückt werden, erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib})}}{A} &= 2G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1} \left(\frac{d_{\text{hkl}0,1}}{d_{\text{hkl},1}} - 1 \right)^2 l_{z,1} + 2G_2 \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2} \left(\frac{d_{\text{hkl}0,2}}{d_{\text{hkl},2}} - 1 \right)^2 l_{z,2} \\ &\quad + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \frac{d_{\text{hkl}0,2} - d_{\text{hkl}0,1}}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} \quad (\text{C.23}) \end{aligned}$$

Anhang C. Kritische Parameter für die Bildung von Fehlpassungsversetzungen

Durch Minimieren der elastischen Energie $d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib})}/A]/d(d_{\text{hkl}0,1}) = 0$ und $d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib})}/A]/d(d_{\text{hkl}0,2}) = 0$ des Gesamtsystems erhält man den Wert für $d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw}}$ und $d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw}}$ im mechanischen Gleichgewicht:

$$\begin{aligned} \frac{d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib})}/A]}{d(d_{\text{hkl}0,1})} &= 4G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1} \left(\frac{d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},1}} - 1 \right) \frac{l_{z,1}}{d_{\text{hkl},1}} \\ &\quad - \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \frac{1}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib})}/A]}{d(d_{\text{hkl}0,2})} &= 4G_2 \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2} \left(\frac{d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},2}} - 1 \right) \frac{l_{z,2}}{d_{\text{hkl},2}} \\ &\quad + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \frac{1}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

Damit ergibt sich für $d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw}}/d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw}}/d_{\text{hkl},2}$:

$$\frac{d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},1}} = 1 + \frac{|\vec{b}|}{8\pi(1+\nu_1)l_{z,1}} \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} \quad (\text{C.26})$$

$$\frac{d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},2}} = 1 - \frac{|\vec{b}|}{8\pi(1-\nu_1)l_{z,2}} \frac{G_1(1-\nu_2)}{G_2(1+\nu_2)} \frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} \quad (\text{C.27})$$

Die Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ relativ zum Burgers-Vektor erhält man durch Einsetzen in Gleichung (C.7):

$$\begin{aligned} \frac{|\vec{b}|}{D} &= \frac{d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw}} - d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},1}} = \frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \frac{d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},2}} - \frac{d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},1}} \\ &= \frac{d_{\text{hkl},2} - d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},1}} \\ &\quad - \frac{|\vec{b}|}{8\pi(1+\nu_1)l_{z,1}} \left[\frac{G_1(1+\nu_1)(1-\nu_2)}{G_2(1-\nu_1)(1+\nu_2)} \frac{l_{z,1}}{l_{z,2}} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 + 1 \right] \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} \\ &= f_{12} - \frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \left[1 + \frac{B_1}{B_2} \frac{l_{z,1}}{l_{z,2}} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \right] \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} \end{aligned}$$

Die elastischen Konstanten der beiden Phasen werden noch in $B_1 = 2G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}$ und $B_2 = 2G_2 \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}$ zusammengefasst. Das Ergebnis unterscheidet sich von dem Ergebnis für Fall I a) in Gleichung (C.10) um einen Faktor γ_{12} :

$$\begin{aligned} \frac{|\vec{b}|}{D} &= f_{12} - \frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \gamma_{12} \ln \frac{\alpha l_{z,1}}{|\vec{b}|} \\ \text{mit } \gamma_{12} &= 1 + \frac{B_1}{B_2} \frac{l_{z,1}}{l_{z,2}} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

Wenn die Versetzungsdichte $1/D$ in Gleichung (C.28) null wird, findet der Übergang von einer semikohärenten zu einer kohärenten Phasengrenze statt. Damit

Anhang C. Kritische Parameter für die Bildung von Fehlpassungsversetzungen

ergibt sich eine Bestimmungsgleichung für eine maximale Dicke $l_{z,1}^{\text{Max}}$ der Schichtkristallite von Phase 1 unter Beibehaltung einer kohärenten Phasengrenze:

$$0 = f_{12} - \frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \gamma_{12} \ln \frac{\alpha l_{z,1}^{\text{Max}}}{|\vec{b}|}$$

$$f_{12} = \frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \left[1 + \frac{B_1}{B_2} \frac{l_{z,1}^{\text{Max}}}{l_{z,2}} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \right] \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}^{\text{Max}}} \ln \frac{\alpha l_{z,1}^{\text{Max}}}{|\vec{b}|} \quad (\text{C.29})$$

Gleichung (C.29) kann in der hier angegebenen allgemeinen Form nicht mehr analytisch nach $l_{z,1}^{\text{Max}}$ aufgelöst werden. Das Auflösen nach $l_{z,1}^{\text{Max}}$ gelingt, wenn ein festes Verhältnis $k_{12} = l_{z,1}^{\text{Max}}/l_{z,2}$ zwischen der Dicke der Schichtkristallite $l_{z,1}^{\text{Max}}$ und des Substrats $l_{z,2}$ angenommen wird. Der Faktor γ_{12} ist dann nicht mehr von $l_{z,1}^{\text{Max}}$ abhängig:

$$\frac{l_{z,1}^{\text{Max}}}{|\vec{b}|} = -\frac{1}{8\pi(1+\nu_1)} \frac{\gamma_{12}}{f_{12}} W_{-1} \left[-\frac{8\pi(1+\nu_1)}{\alpha} \frac{f_{12}}{\gamma_{12}} \right] \quad (\text{C.30})$$

$$\text{mit } \gamma_{12} = 1 + \frac{B_1}{B_2} k_{12} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2$$

Durch den zusätzlichen Faktor γ_{12} wird die maximale Dicke $l_{z,1}^{\text{Max}}$, für die eine kohärente Phasengrenze existieren kann, gegenüber Fall I a) vergrößert. Im Vergleich zu Gleichung (C.11) aus Fall I a) wird die Fehlpassung f_{12} in Gleichung (C.30) um den Faktor γ_{12} skaliert. Die gleiche maximale Dicke $l_{z,1}^{\text{Max}}$ kann daher im Fall I b) noch bei einer um den Faktor γ_{12} größeren Fehlpassung f_{12} erreicht werden.

Wenn die Schermodule G_1 und G_2 und die Poisson-Verhältnisse ν_1 und ν_2 in Substrat und Schicht annähernd gleich bzw. die Gitterkonstanten $d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl},2}$ ähnlich groß sind, ist der Faktor γ_{12} gleich $1 + k_{12}$. In Abbildung C.5 ist für typische Werte von ν_1 und α die Fehlpassung f_{12} wieder aufgetragen gegen die auf den Burgers-Vektor bezogene, maximale Schichtdicke $l_{z,1}^{\text{Max}}/|\vec{b}|$. Wenn das Substrat stets doppelt so dick wie die Schicht ist, gilt $k_{12} = 1/2$ und damit $\gamma_{12} = 3/2$. Beträgt die Länge des Burgers-Vektor $|\vec{b}|$ wieder 3 Å, können kohärente Phasengrenzen bei einer Fehlpassung von 1% nun bis zu einer Schichtdicke kleiner als $\sim 4,8$ nm existieren. Fehlpassungen von 0,5% ermöglichen Schichtdicken bis 12 nm.

Wenn im semikohärenten Fall die Schichtdicke $l_{z,1}$ groß gegen den halben Abstand $D/2$ der Versetzungen untereinander ist, muss für den Abstandsparemeter R eine andere Näherung verwendet werden. Ab diesem Punkt kann der Abstand R zur nächsten Oberfläche bzw. zum Einflussbereich der nächsten Versetzung wieder gleich dem halben Versetzungsabstand $D/2$ gesetzt werden:

$$\frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib'})}}{A} = 2G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1} \epsilon_{0,1}^2 l_{z,1} + 2G_2 \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2} \epsilon_{0,2}^2 l_{z,2}$$

$$+ \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} (f_{12} - \epsilon_{0,1} + \epsilon_{0,2}) \ln \frac{\alpha}{2(f_{12} - \epsilon_{0,1} + \epsilon_{0,2})} \quad (\text{C.31})$$

$$\text{für } l_{z,1} > D/2 \text{ gilt } R = \frac{D}{2} = \frac{|\vec{b}|}{2(f_{12} - \epsilon_{0,1} + \epsilon_{0,2})}$$

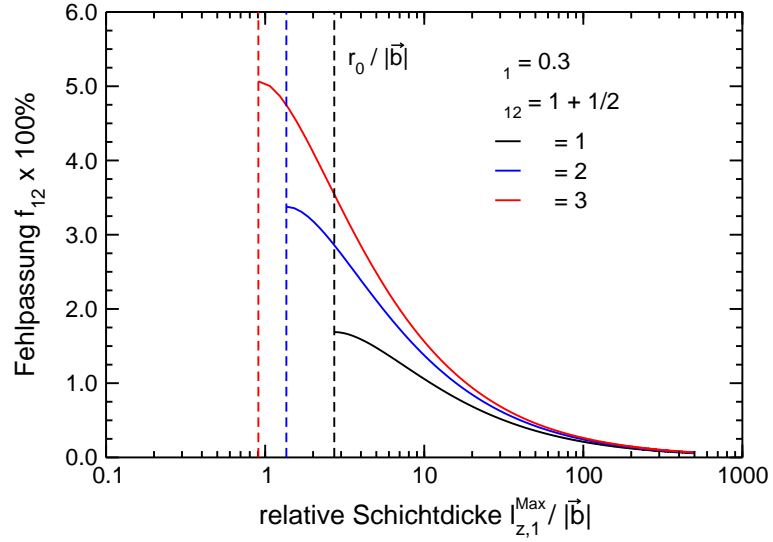


Abbildung C.5: Fehlpassung f_{12} als Funktion der relativen maximalen Dicke $l_{z,1}^{Max}/|\vec{b}|$ einer Schicht auf einem elastisch verformbaren Substrat für Fall I b). Die Kurven sind nach Gleichung (C.29) für ein Poisson-Verhältnis ν_1 von 0,3 und für ein α mit den Werten 1, 2 und 3 berechnet. Das Substrat ist stets doppelt so dick wie die Schicht, die elastischen Eigenschaften von Schicht und Substrat sind ähnlich und die Netzebenenabstände unterscheiden sich nicht stark.

Wenn die elastischen Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ mit den Netzebenenabständen $d_{hkl,1}$ und $d_{hkl,2}$ im Volumen der Phasen 1 und 2 und $d_{hkl0,1}$ und $d_{hkl0,2}$ an der Phasengrenze zwischen Phase 1 und 2 ausgedrückt werden, erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib'})}}{A} = & 2G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1} \left(\frac{d_{hkl0,1}}{d_{hkl,1}} - 1 \right)^2 l_{z,1} + 2G_2 \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2} \left(\frac{d_{hkl0,2}}{d_{hkl,2}} - 1 \right)^2 l_{z,2} \\ & + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \frac{d_{hkl0,2} - d_{hkl0,1}}{d_{hkl,1}} \ln \frac{\alpha d_{hkl,1}}{2(d_{hkl0,2} - d_{hkl0,1})} \quad (\text{C.32}) \end{aligned}$$

Anhang C. Kritische Parameter für die Bildung von Fehlpassungsversetzungen

Durch Minimieren der elastischen Energie $d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib}')}]/d(d_{\text{hkl},1}) = 0$ und $d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib}')}]/d(d_{\text{hkl},2}) = 0$ des Gesamtsystems lassen sich die Werte für $d_{\text{hkl},1}^{\text{Glgw}'}$ und $d_{\text{hkl},2}^{\text{Glgw}'}$ im mechanischen Gleichgewicht bestimmen:

$$\begin{aligned} \frac{d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib}')}]/A}{d(d_{\text{hkl},1})} &= 4G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1} \left(\frac{d_{\text{hkl},1}^{\text{Glgw}'}}{d_{\text{hkl},1}} - 1 \right) \frac{l_{z,1}}{d_{\text{hkl},1}} \\ &\quad - \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \frac{1}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha d_{\text{hkl},1}}{2e(d_{\text{hkl},2}^{\text{Glgw}'} - d_{\text{hkl},1}^{\text{Glgw}'})} = 0 \quad (\text{C.33}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib}')}]/A}{d(d_{\text{hkl},2})} &= 4G_2 \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}^{\text{Glgw}'}}{d_{\text{hkl},2}} - 1 \right) \frac{l_{z,2}}{d_{\text{hkl},2}} \\ &\quad + \frac{G_2 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \frac{1}{d_{\text{hkl},2}} \ln \frac{\alpha d_{\text{hkl},1}}{2e(d_{\text{hkl},2}^{\text{Glgw}'} - d_{\text{hkl},1}^{\text{Glgw}'})} = 0 \quad (\text{C.34}) \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für $d_{\text{hkl},1}^{\text{Glgw}'}/d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl},2}^{\text{Glgw}'}/d_{\text{hkl},2}$:

$$\frac{d_{\text{hkl},1}^{\text{Glgw}'}}{d_{\text{hkl},1}} = 1 + \frac{|\vec{b}|}{8\pi(1+\nu_1)l_{z,1}} \ln \frac{\alpha d_{\text{hkl},1}}{2e(d_{\text{hkl},2}^{\text{Glgw}'} - d_{\text{hkl},1}^{\text{Glgw}'})} \quad (\text{C.35})$$

$$\frac{d_{\text{hkl},2}^{\text{Glgw}'}}{d_{\text{hkl},2}} = 1 - \frac{|\vec{b}|}{8\pi(1-\nu_1)l_{z,2}} \frac{G_1(1-\nu_2)}{G_2(1+\nu_2)} \frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha d_{\text{hkl},1}}{2e(d_{\text{hkl},2}^{\text{Glgw}'} - d_{\text{hkl},1}^{\text{Glgw}'})} \quad (\text{C.36})$$

Die Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ relativ zum Burgers-Vektor ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung (C.7):

$$\begin{aligned} \frac{|\vec{b}|}{D} &= \frac{d_{\text{hkl},2}^{\text{Glgw}'} - d_{\text{hkl},1}^{\text{Glgw}'}}{d_{\text{hkl},1}} = \frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \frac{d_{\text{hkl},2}^{\text{Glgw}'}}{d_{\text{hkl},2}} - \frac{d_{\text{hkl},1}^{\text{Glgw}'}}{d_{\text{hkl},1}} \\ &= \frac{d_{\text{hkl},2} - d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},1}} \\ &\quad - \frac{|\vec{b}|}{8\pi(1-\nu_1)l_{z,1}} \left[1 + \frac{G_1(1+\nu_1)(1-\nu_2)}{G_2(1-\nu_1)(1+\nu_2)} \frac{l_{z,1}}{l_{z,2}} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \right] \ln \frac{\alpha D}{2e |\vec{b}|} \\ &= f_{12} - \frac{|\vec{b}|}{8\pi(1-\nu_1)l_{z,1}} \left[1 + \frac{B_1}{B_2} \frac{l_{z,1}}{l_{z,2}} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \right] \ln \frac{\alpha D}{2e |\vec{b}|} \end{aligned}$$

Die elastischen Konstanten der beiden Phasen sind wieder in $B_1 = 2G_1 \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}$ und $B_2 = 2G_2 \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}$ zusammengefasst worden. Das Ergebnis unterscheidet sich von dem Ergebnis für Fall I a) in Gleichung (C.14) um den Faktor γ_{12} :

$$\frac{|\vec{b}|}{D} = f_{12} - \frac{1}{8\pi(1-\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \gamma_{12} \ln \frac{\alpha D}{2e |\vec{b}|} \quad (\text{C.37})$$

$$\frac{|\vec{b}|}{D} = -\frac{1}{8\pi(1-\nu_1)} \frac{|\vec{b}|}{l_{z,1}} \gamma_{12} W_{-1} \left[-\frac{\alpha}{2e} \frac{8\pi(1-\nu_1)}{\gamma_{12}} \frac{l_{z,1}}{|\vec{b}|} e^{-\frac{8\pi(1-\nu_1)}{\gamma_{12}} f_{12}} \right] \quad (\text{C.38})$$

$$\text{mit } \gamma_{12} = 1 + \frac{B_1}{B_2} \frac{l_{z,1}}{l_{z,2}} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2$$

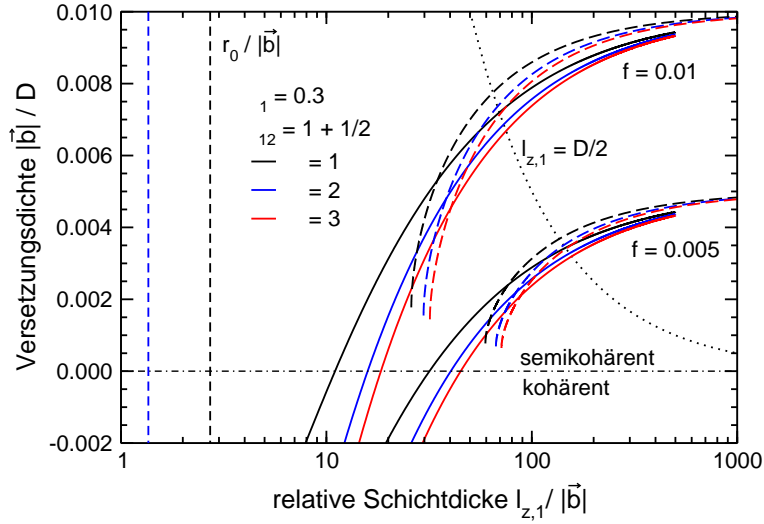


Abbildung C.6: Relative Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ als Funktion der relativen Dicke $l_{z,1}/|\vec{b}|$ einer Schicht auf einem elastisch verformbaren Substrat für den Fall I b). Die durchgezogenen Kurven sind nach Gleichung (C.28) und die gestrichelten Kurven nach Gleichung (C.37) berechnet. Es wurde ein Poisson-Verhältnis ν_1 von 0,3 und ein α mit den Werten 1, 2 und 3 angenommen. Das Substrat ist stets doppelt so dick wie die Schicht, die elastischen Eigenschaften von Schicht und Substrat sind ähnlich und die Netzebenenabstände unterscheiden sich nicht stark.

Gleichung (C.37) geht in (C.14) über, wenn die Dicke $l_{z,2}$ des Substrates sehr groß gegen die Dicke $l_{z,1}$ der Schichtkristallite wird. Das Substrat verhält sich dann mechanisch starr gegenüber der Schicht.

In Abbildung C.6 ist die auf den Betrag des Burgers-Vektor bezogene Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ als Funktion der ebenfalls auf den Betrag des Burgers-Vektor bezogenen Schichtdicke $l_{z,1}/|\vec{b}|$ nach Gleichung (C.28) und nach Gleichung (C.37) aufgetragen. Für $l_{z,1} < D/2$ und zur Berechnung des Übergangs in eine kohärente Phasengrenze muss mit Gleichung (C.28) gerechnet werden. Für $l_{z,1} > D/2$ steigt der Fehler von Gleichung (C.28) an und es muss Gleichung (C.37) benutzt werden.

Elastische Relaxation, Fall II b) Zwei elastisch verformbare Kristallite haben eine horizontale Kontaktfläche der Ausdehnung l (Phasengrenze) und demgegenüber eine große vertikale Ausdehnung $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$. Solange der Abstand D zwischen den Versetzungen größer oder gleich der Abmessung l der Kontaktfläche zwischen dem Kristallit und dem Substrat ist, kann der Abstandssparameter R gleich $l/2$ gesetzt werden. Für die elastische Energie des Gesamt-

Anhang C. Kritische Parameter für die Bildung von Fehlpasungsversetzungen

systems als Funktion der Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ in den Kristalliten der Phase 1 und 2 ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIb})}}{A} &= \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1 \epsilon_{0,1}^2 l + \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2 \epsilon_{0,2}^2 l \\ &\quad + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} (f_{12} - \epsilon_{0,1} + \epsilon_{0,2}) \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} \quad (\text{C.39}) \\ &\text{für } l < D \text{ gilt } R = l/2 \end{aligned}$$

Wenn der Abstand D zwischen den Versetzungen kleiner als die Abmessung l der Kontaktfläche wird, muss der Abstand R zwischen den Einflussbereichen der Versetzungen gleich $D/2$ gesetzt werden:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIb}')}}{A} &= \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1 \epsilon_{0,1}^2 l + \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2 \epsilon_{0,2}^2 l \\ &\quad + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} (f_{12} - \epsilon_{0,1} + \epsilon_{0,2}) \ln \frac{\alpha}{2(f_{12} - \epsilon_{0,1} + \epsilon_{0,2})} \quad (\text{C.40}) \\ &\text{für } l > D \text{ gilt } R = D/2 \end{aligned}$$

Das mechanische Gleichgewicht des Gesamtsystems findet man als Minimum der elastischen Energie $E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIb})}$ bzw. $E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIb}')}$. Zur Berechnung werden wieder die elastischen Dehnungen $\epsilon_{0,1}$ und $\epsilon_{0,2}$ mit den Netzebenenabständen $d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl},2}$ im Volumen der Phasen 1 und 2 und $d_{\text{hkl}0,1}$ und $d_{\text{hkl}0,2}$ an der Phasengrenze ausgedrückt:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIb})}}{A} &= \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1 \left(\frac{d_{\text{hkl}0,1}}{d_{\text{hkl},1}} - 1 \right)^2 l + \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2 \left(\frac{d_{\text{hkl}0,2}}{d_{\text{hkl},2}} - 1 \right)^2 l \\ &\quad + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \frac{d_{\text{hkl}0,2} - d_{\text{hkl}0,1}}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} \quad (\text{C.41}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIb}')}}{A} &= \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1 \left(\frac{d_{\text{hkl}0,1}}{d_{\text{hkl},1}} - 1 \right)^2 l + \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2 \left(\frac{d_{\text{hkl}0,2}}{d_{\text{hkl},2}} - 1 \right)^2 l \\ &\quad + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \frac{d_{\text{hkl}0,2} - d_{\text{hkl}0,1}}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha d_{\text{hkl},1}}{2(d_{\text{hkl}0,2} - d_{\text{hkl}0,1})} \quad (\text{C.42}) \end{aligned}$$

Anhang C. Kritische Parameter für die Bildung von Fehlpassungsversetzungen

Für $D > l$ erhält man aus Gleichung (C.41) jeweils durch Ableiten nach $d_{\text{hkl}0,1}$ oder $d_{\text{hkl}0,2}$ zwei Bestimmungsgleichungen für die Netzebenenabstände $d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw}}$ und $d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw}}$ im mechanischen Gleichgewicht:

$$\begin{aligned} \frac{d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib})}/A]}{d(d_{\text{hkl}0,1})} &= 2\sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1 \left(\frac{d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},1}} - 1 \right) \frac{l}{d_{\text{hkl},1}} \\ &\quad - \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \frac{1}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.43})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{Ib})}/A]}{d(d_{\text{hkl}0,2})} &= 2\sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2 \left(\frac{d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},2}} - 1 \right) \frac{l}{d_{\text{hkl},2}} \\ &\quad + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \frac{1}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.44})$$

Damit ergibt sich für $d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw}}/d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw}}/d_{\text{hkl},2}$ durch Auflösen:

$$\frac{d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},1}} = 1 + \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} \quad (\text{C.45})$$

$$\frac{d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},2}} = 1 - \frac{|\vec{b}|}{4\pi(1-\nu_1)l} \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}}} \frac{G_1}{G_2} \frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} \quad (\text{C.46})$$

Die Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ relativ zum Burgers-Vektor erhält man durch Einsetzen in Gleichung (C.7):

$$\begin{aligned} \frac{|\vec{b}|}{D} &= \frac{d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw}} - d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},1}} = \frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \frac{d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},2}} - \frac{d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},1}} \\ &= \frac{d_{\text{hkl},2} - d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},1}} \\ &\quad - \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \left[1 + \frac{\sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1}{\sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \right] \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} \\ &= f_{12} - \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \left[1 + \frac{C_1}{C_2} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \right] \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} \end{aligned}$$

Die elastischen Konstanten der beiden Phasen werden in $C_1 = \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1$ und $C_2 = \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2$ zusammengefasst. Das Ergebnis unterscheidet sich von dem Ergebnis für Fall II a) in Gleichung (C.18) um den Faktor χ_{12} :

$$\begin{aligned} \frac{|\vec{b}|}{D} &= f_{12} - \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \chi_{12} \ln \frac{\alpha l}{2|\vec{b}|} \\ \text{mit } \chi_{12} &= 1 + \frac{C_1}{C_2} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{C.47})$$

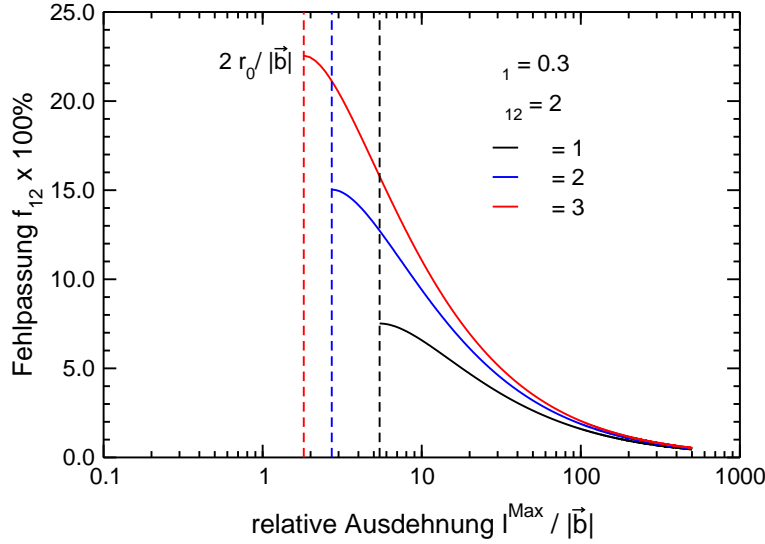


Abbildung C.7: Fehlpassung f_{12} als Funktion der relativen maximalen horizontalen Ausdehnung $l^{\text{Max}}/|\vec{b}|$ der Kontaktfläche zwischen Kristalliten der Phasen 1 und 2 für Fall II b). Die Kurven sind nach Gleichung (C.48) für ein Poisson-Verhältnis ν_1 von 0,3 und für ein α mit den Werten 1, 2 und 3 berechnet. Die elastischen Eigenschaften von Phase 1 und 2 sind ähnlich und die Netzebenenabstände unterscheiden sich nicht stark.

Wenn die Versetzungsdichte $1/D$ in Gleichung (C.47) null wird, findet der Übergang von einer semikohärenten zu einer kohärenten Phasengrenze statt. Damit ergibt sich eine Bestimmungsgleichung für eine maximale horizontale Ausdehnung l^{Max} der Kontaktfläche zwischen den Kristalliten von Phase 1 und 2 unter Beibehaltung einer kohärenten Phasengrenze:

$$f_{12} = \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l^{\text{Max}}} \chi_{12} \ln \frac{\alpha l^{\text{Max}}}{2|\vec{b}|}$$

$$\frac{l^{\text{Max}}}{|\vec{b}|} = -\frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{\chi_{12}}{f_{12}} W_{-1} \left[-\frac{4\pi\sqrt{1-\nu_1^2}}{\sqrt{3/2}} \frac{1}{\alpha} \frac{f_{12}}{\chi_{12}} \right] \quad (\text{C.48})$$

Durch den zusätzlichen Faktor χ_{12} vergrößert sich gegenüber Fall II a) die maximale horizontale Ausdehnung l^{Max} , für die eine kohärente Phasengrenze existieren kann. Im Vergleich zu Gleichung (C.19) aus Fall II a) wird die Fehlpassung f_{12} in Gleichung (C.48) um den Faktor χ_{12} skaliert. Die gleiche maximale horizontale Ausdehnung l^{Max} kann daher im Fall II b) noch bei einer um den Faktor χ_{12} größeren Fehlpassung f_{12} erreicht werden. Wie im Fall II a) sind hier die vertikalen Ausdehnungen $l_{z,1}$ und $l_{z,2}$ unabhängig von der maximalen horizontalen Ausdehnung l^{Max} .

Wenn die Schermodule G_1 und G_2 und die Poisson-Verhältnisse ν_1 und ν_2 in Substrat und Schicht annähernd gleich und auch die Gitterkonstanten $d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl},2}$ ähnlich groß sind, ist der Faktor $\chi_{12} = 2$. In Abbildung C.7 ist für typische Werte von ν_1 und α die Fehlpassung f_{12} aufgetragen gegen die auf den Burgers-Vektor bezogene, maximale horizontale Ausdehnung $l^{\text{Max}}/|\vec{b}|$. Beträgt

die Länge des Burgers-Vektor $|\vec{b}|$ wieder 3 Å, können kohärente Phasengrenzen bei einer Fehlpassung von 1% nun bis zu einer Ausdehnung von ~ 67 nm existieren. Fehlpassungen von 0,5% ermöglichen Ausdehnungen bis ~ 158 nm.

Wenn im semikohärenten Fall die horizontale Ausdehnung l groß ist gegen den Abstand D der Versetzungen untereinander ($D < l$), muss zur Beschreibung der elastischen Energie des Gesamtsystems die Gleichung (C.39) bzw. (C.41) verwendet werden. Durch Ableiten der elastischen Energie $E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIb'})}$ nach $d_{\text{hkl}0,1}$ oder $d_{\text{hkl}0,2}$ und Nullsetzen erhält man Bestimmungsgleichungen für die Netzebenenabstände $d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw'}}$ und $d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw'}}$ im mechanischen Gleichgewicht:

$$\begin{aligned} \frac{d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIb'})}/A]}{d(d_{\text{hkl}0,1})} &= 2\sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1 \left(\frac{d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},1}} - 1 \right) \frac{l}{d_{\text{hkl},1}} \\ &\quad - \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \frac{1}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha d_{\text{hkl},1}}{2e(d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw'}} - d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw'}})} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.49})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[E_{\text{elast,gesamt}}^{(\text{IIb'})}/A]}{d(d_{\text{hkl}0,2})} &= 2\sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2 \left(\frac{d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw}}}{d_{\text{hkl},2}} - 1 \right) \frac{l}{d_{\text{hkl},2}} \\ &\quad + \frac{G_1 |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu_1)} \frac{1}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha d_{\text{hkl},1}}{2e(d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw'}} - d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw'}})} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.50})$$

Damit ergibt sich für $d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw'}}$ / $d_{\text{hkl},1}$ und $d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw'}}$ / $d_{\text{hkl},2}$:

$$\frac{d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw'}}}{d_{\text{hkl},1}} = 1 + \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \ln \frac{\alpha d_{\text{hkl},1}}{2e(d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw'}} - d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw'}})} \quad (\text{C.51})$$

$$\frac{d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw'}}}{d_{\text{hkl},2}} = 1 - \frac{|\vec{b}|}{4\pi(1-\nu_1)l} \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}}} \frac{G_1}{G_2} \frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \ln \frac{\alpha d_{\text{hkl},1}}{2e(d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw'}} - d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw'}})} \quad (\text{C.52})$$

Die Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ relativ zum Burgers-Vektor erhält man durch Einsetzen in Gleichung (C.7):

$$\begin{aligned} \frac{|\vec{b}|}{D} &= \frac{d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw'}} - d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw'}}}{d_{\text{hkl},1}} = \frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \frac{d_{\text{hkl}0,2}^{\text{Glgw'}}}{d_{\text{hkl},2}} - \frac{d_{\text{hkl}0,1}^{\text{Glgw'}}}{d_{\text{hkl},1}} \\ &= \frac{d_{\text{hkl},2} - d_{\text{hkl},1}}{d_{\text{hkl},1}} \\ &\quad - \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \left[1 + \frac{\sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1}{\sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \right] \ln \frac{\alpha D}{2e|\vec{b}|} \\ &= f_{12} - \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \left[1 + \frac{C_1}{C_2} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \right] \ln \frac{\alpha D}{2e|\vec{b}|} \end{aligned}$$

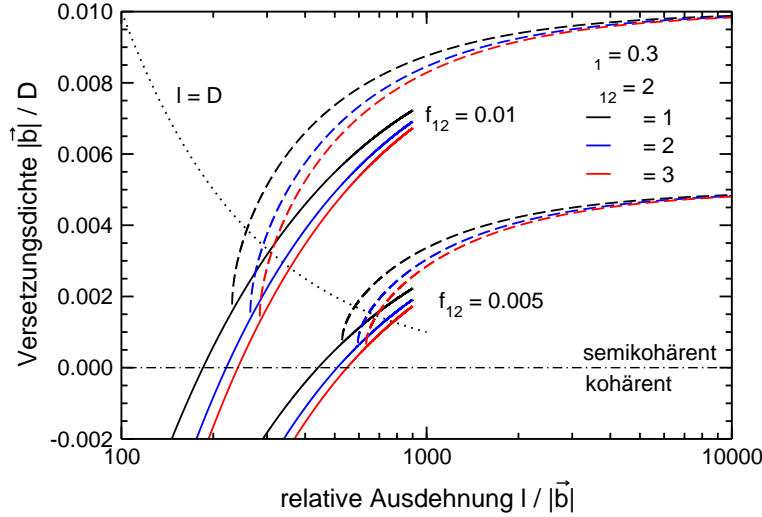


Abbildung C.8: Relative Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ als Funktion der relativen horizontalen Ausdehnung $l/|\vec{b}|$ der Kontaktfläche zwischen zwei Kristalliten der Phasen 1 und 2 für den Fall II b). Die durchgezogenen Kurven sind nach Gleichung (C.47) und die gestrichelten Kurven nach Gleichung (C.53) berechnet. Es wurde ein Poisson-Verhältnis ν_1 von 0,3 und ein α mit den Werten 1, 2 und 3 angenommen. Die elastischen Eigenschaften von Schicht und Substrat sind ähnlich und die Netzebenenabstände unterscheiden sich nicht stark.

Die elastischen Konstanten der beiden Phasen werden in $C_1 = \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_1}{1-\nu_1}} G_1$ und $C_2 = \sqrt{\frac{1}{6} \frac{1+\nu_2}{1-\nu_2}} G_2$ zusammengefasst. Das Ergebnis unterscheidet sich von dem Ergebnis für Fall II a) in Gleichung (C.21) um den Faktor χ_{12} :

$$\begin{aligned} \frac{|\vec{b}|}{D} &= f_{12} - \frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \chi_{12} \ln \frac{\alpha D}{2e |\vec{b}|} \\ \frac{|\vec{b}|}{D} &= -\frac{\sqrt{3/2}}{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}} \frac{|\vec{b}|}{l} \chi_{12} \\ &\quad W_{-1} \left[-\frac{\alpha}{2e} \frac{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}}{\sqrt{3/2}} \frac{1}{\chi_{12}} \frac{l}{|\vec{b}|} e^{-\frac{2\pi\sqrt{1-\nu_1^2}}{\sqrt{3/2}} \frac{1}{\chi_{12}} f_{12}} \right] \quad (C.53) \\ &\text{mit } \chi_{12} = 1 + \frac{C_1}{C_2} \left(\frac{d_{\text{hkl},2}}{d_{\text{hkl},1}} \right)^2 \end{aligned}$$

In Abbildung C.8 ist die auf den Betrag des Burgers-Vektor bezogene Versetzungsdichte $|\vec{b}|/D$ als Funktion der ebenfalls auf den Betrag des Burgers-Vektor bezogenen Schichtdicke $l_{z,1}/|\vec{b}|$ nach Gleichung (C.47) und nach Gleichung (C.53) aufgetragen. Für $l_{z,1} < D/2$ bzw. zur Berechnung des Übergangs in eine kohärente Phasengrenze muss mit Gleichung (C.47) gerechnet werden. Für $l_{z,1} > D/2$ steigt der Fehler von Gleichung (C.47) an und es muss Gleichung (C.53) benutzt werden.

Anhang C. Kritische Parameter für die Bildung von Fehlpassungsversetzungen

Literaturverzeichnis

- [1] ROBERTSON, J.: *High dielectric constant oxides*. Eur. Phys. J. Appl. Phys., 28(3):265–291, 2004.
- [2] ROBERTSON, J.: *High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors*. Rep. Prog. Phys., 69:327–396, 2006.
- [3] LOCQUET, J.-P., C. MARCHIORI, M. SOUSA, J. FOMPEYRINE und J. W. SEO: *High-K dielectrics for the gate stack*. J. Appl. Phys., 100:051610, 2006.
- [4] DAWBER, M., K. M. RABE und J. F. SCOTT: *Physics of thin-film ferroelectric oxides*. Rev. Mod. Phys., 77:1083, 2005.
- [5] SETTER, N., D. DAMJANOVIC, L. ENG, G. FOX, S. GEVORGIAN, S. HONG, A. KINGON, H. KOHLSTEDT, N. Y. PARK, G. B. STEPHENSON, I. STOLITCHNOV, A. K. TAGANSTEV, D. V. TAYLOR, T. YAMADA und S. STREIFFER: *Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications*. J. Appl. Phys., 100:051606, 2006.
- [6] SBERVEGLIERI, G.: *Recent Developments in Semiconducting Thin-film Gas Sensors*. Sens. Actuators B, 23(2-3):103–109, 1995.
- [7] STEINBEISS E., K. STEENBECK, T. EICK und K. KIRSCH: *Epitaxial thin films of magnetic perovskites – preparation, properties and possible applications*. Vacuum, 58(2-3):135–148, August 2000.
- [8] AKBAR, S., P. DUTTA und C. LEE: *High-temperature ceramic gas sensors: A review*. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 3(4):302–311, 2006.
- [9] COUFAL, H., L. DHAR und C. D. MEE (Herausgeber): *Materials for magnetic data storage: The ongoing quest for superior magnetic materials*, Band 31 der Reihe *MRS Bulletin*, Mai 2006.
- [10] GRÜNBERG, P., D. E. BÜRLER, H. DASSOW, A. D. RATA und C. M. SCHNEIDER: *Spin-transfer phenomena in layered magnetic structures: Physical phenomena and materials aspects*. Acta Mater., 55(4):1171–1182, Februar 2007.
- [11] BADWAL, S. P. S. und K. FOGER: *Solid oxide electrolyte fuel cell review*. Ceram. Int., 22(3):257–265, 1996.
- [12] HAILE, S. M.: *Fuel cell materials and components*. Acta Mater., 51(19):5981–6000, 2003.

- [13] ORMEROD, R. M.: *Solid oxide fuel cells*. Chem. Soc. Rev., 32:17–28, 2003.
- [14] LIANG, C. C., P. R. MALLORY und Co.: *Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes*. J. Electrochem. Soc., 120(10):1289–1292, 1973.
- [15] SHAHI, K. und J. B. WAGNER: *Fast ion transport in silver halide solid solutions and multiphase systems*. Appl. Phys. Lett., 37:757, 1980.
- [16] GUPTA, R. K. und R. C. AGRAWAL: *Investigation on transport-properties of the silver ion conducting composite electrolyte*. Solid State Ionics, 72:314–317, September 1994.
- [17] KLEITZ, M., L. DESSEMOND und M. C. STEIL: *Model for ion-blocking at internal interfaces in zirconias*. Solid State Ionics, 75:107–115, 1995.
- [18] MUCCILLO, E. N. S. und M. KLEITZ: *Ionic conductivity of fully stabilized ZrO_2 : MgO and blocking effects*. J. Eur. Ceram. Soc., 15(1):51–55, 1995.
- [19] LUBBEN, D. und F. A. MODINE: *Enhanced ionic conduction mechanisms at LiI/Al_2O_3 interfaces*. J. Appl. Phys., 80(9):5150–5157, November 1996.
- [20] BENIERE, F. und K. V. REDDY: *Enhanced ionic transport in $NaCl-Al_2O_3$ heterogeneous electrolytes*. J. Phys. Chem. Solids, 60(6):839–847, 1999.
- [21] LEE, J. S., S. ADAMS und J. MAIER: *A mesoscopic heterostructure as the origin of the extreme ionic conductivity in $AgI : Al_2O_3$* . Solid State Ionics, 136(Sp. Iss. SI):1261–1266, 2000.
- [22] LEE, J. S., S. ADAMS und J. MAIER: *Transport and phase transition characteristics in $AgI : Al_2O_3$ composite electrolytes – Evidence for a highly conducting 7-layer AgI polytype*. J. Electrochem. Soc., 147(6):2407–2418, 2000.
- [23] ROBLEDO, A., N. J. GARCIA und J. C. BAZAN: *Conduction enhancement in solid silver bromide by heterogeneous doping with montmorillonite*. Solid State Ionics, 139(3,4):303–308, 2001.
- [24] RIZEA, A., D. CHIRLESAN, C. PETOT und G. PETOT-ERVAS: *The influence of alumina on the microstructure and grain boundary conductivity of yttria-doped zirconia*. Solid State Ionics, 146(3-4):341–353, Februar 2002.
- [25] INDRIS, S., P. HEITJANS, M. ULRICH und A. BUNDE: *AC and DC conductivity in nano- and microcrystalline $Li_2O : B_2O_3$ composites: Experimental results and theoretical models*. Z. Phys. Chem., 219(1):89–103, 2005.
- [26] KOSACKI, I. und H. U. ANDERSON: *Nanostructured oxide thin films for gas sensors*. Sens. Actuators B, 48(1-3):263–269, Mai 1998.
- [27] FLEIG, J., S. RODEWALD und J. MAIER: *Spatially resolved measurements of highly conductive and highly resistive grain boundaries using microcontact impedance spectroscopy*. Solid State Ionics, 136-137:905–911, November 2000.

-
- [28] KOSACKI, I., T. SUZUKI, V. PETROVSKY und H. ANDERSON: *Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films*. Solid State Ionics, 136-137:1225–1233, November 2000.
- [29] SATA, N., K. EBERMAN, K. EBERL und J. MAIER: *Mesoscopic fast ion conduction in nanometre-scale planar heterostructures*. Nature, 408(6815):946–949, 2000.
- [30] FURUSAWA, S. und T. KAWAGUCHI: *Ionic conductivity of AgI film on the SiO₂ glass substrate*. J. Phys. Soc. Jpn., 70(12):3585–3590, 2001.
- [31] GUO, X. und J. MAIER: *Grain Boundary Blocking Effect in Zirconia: A Schottky Barrier Analysis*. J. Electrochem. Soc., 148(3):E121–E126, März 2001.
- [32] KILNER, J. A.: *Grain boundary phenomena in oxygen ion conductors*. In: HARRIS, I. R. und I. P. JONES (Herausgeber): *Grain Boundaries: Their Character, Characterisation and Influence on Properties, Proceedings of a Workshop to Mark the 70th Birthday of Professor R. E. Smallman*, Seiten 281–294, 2001.
- [33] GUO, X., W. SIGLE, J. FLEIG und J. MAIER: *Role of space charge in the grain boundary blocking effect in doped zirconia*. Solid State Ionics, 154-155:555–561, Dezember 2002.
- [34] SATA, N., N. Y. JIN-PHILIPP, K. EBERL und J. MAIER: *Enhanced ionic conductivity and mesoscopic size effects in structures of BaF₂ and CaF₂*. Solid State Ionics, 154-155:497–502, 2002.
- [35] SUZUKI, T., I. KOSACKI und H. U. ANDERSON: *Microstructure-electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films*. Solid State Ionics, 151:111–121, 2002.
- [36] CHEN, L., C. L. CHEN, X. CHEN, W. DONNER, S. W. LIU, Y. LIN, D. X. HUANG und A. J. JACOBSON: *Electrical properties of a highly oriented, textured thin film of the ionic conductor Gd:CeO_{2+δ} on (001) MgO*. Appl. Phys. Lett., 83(23):4737–4739, Dezember 2003.
- [37] GUO, X. und Z. ZHANG: *Grain size dependent grain boundary defect structure: case of doped zirconia*. Acta Mater., 51(9):2539–2547, Mai 2003.
- [38] JIN-PHILLIPP, N. Y. und F. PHILLIPP: *Atomic structures of dislocations in BaF₂/CaF₂ strained multilayers*. Phil. Mag., 84(32):3509–3516, 2004.
- [39] JIN-PHILLIPP, N. Y., N. SATA, J. MAIER, C. SCHEU, K. HAHN, M. KELSCH und M. RÜHLE: *Structures of BaF₂-CaF₂ heterolayers and their influences on ionic conductivity*. J. Chem. Phys., 120(5):2375–2381, Februar 2004.
- [40] KOSACKI, I., C. M. ROULEAU, P. F. BECHER, J. BENTLEY und D. H. LOWNDES: *Surface interface-related conductivity in nanometer thick YSZ films*. Electrochem. Solid-State Lett., 7(12):A459–A461, 2004.

- [41] SHIN-ICHI, F., S. SATOSHI, S. KADUHIRO und T. HITOSHI: *Preparation and ionic conductivity of β -LiAlSiO₄ thin film*. Solid State Ionics, 167:325–329, 2004.
- [42] AZAD, S., O. A. MARINA, C. M. WANG, L. SARAF, V. SHUTTHANANDAN, D. E. MCCREADY, A. EL-AZAB, J. E. JAFFE, M. H. ENGELHARD, C. H. F. PEDEN und S. THEVUTHASAN: *Nanoscale effects on ion conductance of layer-by-layer structures of gadolinia-doped ceria and zirconia*. Appl. Phys. Lett., 86(13):131906/1–131906/3, 2005.
- [43] GUO, X., E. VASCO, S. MI, K. SZOT, E. WACHSMAN und R. WASER: *Ionic conduction in zirconia films of nanometer thickness*. Acta Mater., 53(19):5161–5166, November 2005.
- [44] KOSACKI, I., C. M. ROULEAU, P. F. BECHER, J. BENTLEY und D. H. LOWNDES: *Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films*. Solid State Ionics, 176(13-14):1319–1326, April 2005.
- [45] KUWATA, N., N. SATA, T. TSURUI und H. YUGAMI: *Proton Transport and Microstructure Properties in Superlattice Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition*. Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 44(12):8613–8618, Dezember 2005.
- [46] SOUZA, R. A. DE, J. FLEIG, J. MAIER, Z. ZHANG, W. SIGLE und M. RÜHLE: *Electrical resistance of low-angle tilt grain boundaries in acceptor-doped SrTiO₃ as a function of misorientation angle*. J. Appl. Phys., 97:053502, 2005.
- [47] GUO, X. und R. WASER: *Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria*. Prog. Mater. Sci., 51(2):151–210, 2006.
- [48] KARTHIKEYAN, A., C.-L. CHANG und S. RAMANATHAN: *High temperature conductivity studies on nanoscale yttria-doped zirconia thin films and size effects*. Appl. Phys. Lett., 89:183116, 2006.
- [49] RUPP, J. L.M. und L. J. GAUCKLER: *Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films*. Solid State Ionics, 177(26-32):2513–2518, 2006.
- [50] PARK, H. J. und S. KIM: *Space Charge Effects on the Interfacial Conduction in Sr-Doped Lanthanum Gallates: A Quantitative Analysis*. J. Phys. Chem. C, 111(40):14903–14910, 2007.
- [51] PETERS, A., C. KORTE, D. HESSE, N. ZAKHAROV und J. JANEK: *Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices - The multilayer system CSZ (ZrO₂+CaO)/Al₂O₃*. Solid State Ionics, 178:67–76, 2007.
- [52] KORTE, C., A. PETERS, D. HESSE, N. ZAKHAROV und J. JANEK: *Ionic Conductivity and Activation Energy for Oxygen Ion Transport in Superlattices - The Semicoherent Multilayer System YSZ (ZrO₂ + 9.5 mol% Y₂O₃)/Y₂O₃*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2008. Online-Veröffentlichung am 20.06.2008.

-
- [53] SOUZA, R. A. DE, M. J. PIETROWSKI, U. ANSELM-TAMBURINI, S. KIM, Z. A. MUNIR und M. MARTIN: *Oxygen diffusion in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia: the effect of grain boundaries*. Phys. Chem. Chem. Phys., 10(15):2067–2072, 2008.
- [54] ATKINSON, A.: *Diffusion along grain boundaries and dislocations in oxides, alkali halides and carbides*. Solid State Ionics, 12:309–320, 1984.
- [55] MAIER, J.: *Defect chemistry and conductivity effects in heterogeneous solid electrolytes*. J. Electrochem. Soc., 134(6):1524–1535, 1987.
- [56] ATKINSON, A.: *Surface and interface mass transport in ionic materials*. Solid State Ionics, 28-30(2):1377–1387, 1988.
- [57] MAIER, J.: *Heterogeneous solid electrolytes*. In: LASKAR, A. L. und S. CHANDRA (Herausgeber): *Superionic Solids Solid Electrolytes: Recent Trends*, Seiten 137–184. Academic Press, Boston/Mass, 1989.
- [58] MAIER, J.: *Defect chemistry at interfaces*. Solid State Ionics, 70-71(1):43–51, Mai-Juni 1994.
- [59] JIANG, S. und J. B. WAGNER: *A theoretical model for composite electrolytes – I. Space charge layer as a cause for charge-carrier enhancement*. J. Phys. Chem. Solids, 56(8):1101–1111, August 1995.
- [60] MAIER, J.: *Grain boundary effects in ionic and mixed conductors*. Solid State Phenomena, 67-8:45–54, 1999.
- [61] MAIER, J.: *Point-defect thermodynamics and size effects*. Solid State Ionics, 131(1-2):13–22, 2000.
- [62] KNAUTH, P.: *Ionic Conductor Composites: Theory and Materials*. J. Electroceram., 5(2):111–125, 2000.
- [63] TULLER, H.L.: *Ionic conduction in nanocrystalline materials*. Solid State Ionics, 131(1-2):143–157, Juni 2000.
- [64] MISHIN, Y. und W. GUST: *Grain boundary diffusion metals versus non-stoichiometric compounds*. Ionics, 7(4-6):247–263, Juli 2001.
- [65] MAIER, J.: *Nano-sized mixed conductors (Aspects of nano-ionics. Part III)*. Solid State Ionics, 148(3-4):367–374, 2002.
- [66] HARDING, J.H.: *Short-Circuit Diffusion in Ceramics*. Interface Sci., 11(1):81–90, Januar 2003.
- [67] MAIER, J.: *Mass storage in space charge regions of nano-sized systems (Nano-ionics. Part V)*. Faraday Discuss., 134:51–56, 2007.
- [68] HERBEUVAL, I. und M. BISCONDI: *Diffusion of zinc in grains of symmetric flexion of aluminium*. Can. Metall. Quart., 13(1):171–175, 1974.
- [69] ALESHIN, A. N., V. YU. ARISTOV, B. S. BOKSHTEIN und L. S. SHVINDLERMAN: *Kinetic properties of $\{111\}$ tilt boundaries in aluminium*. Phys. Status Solidi A, 45(1):359–366, Januar 1978.

- [70] HWANG, J. C. M. und R. W. BALLUFFI: *On a possible temperature dependence of the activation energy for grain boundary diffusion in metals.* Scr. Metall., 12(8):709–714, August 1978.
- [71] BROWN, A. M. und M. F. ASBY: *Correlations for diffusion constants.* Acta Metall., 28(8):1085–1101, August 1980.
- [72] GUST, W., S. MEYER, A. BÖGEL und B. PREDEL: *Generalized representation of grain boundary self-diffusion data.* J. Phys. Coll. C 4, 46:537–544, 1985.
- [73] MA, Q. und R. W. BALLUFFI: *Diffusion along [001] tilt boundaries in the Au/Ag system – I. Experimental results.* Acta Metall. Mater., 41(1):133–141, Januar 1993.
- [74] LI, X. M. und Y. T. CHOU: *High angle grain boundary diffusion of chromium in niobium bicrystals.* Acta Mater., 44(9):3535–3541, September 1996.
- [75] LI, X. M. und Y. T. CHOU: *Low angle grain boundary diffusion of Cr in Nb bicrystals.* Phil. Mag. A, 73(5):1303 – 1311, Mai 1996.
- [76] SOMMER, J., CHR. HERZIG T. MUSCHIK und W. GUST: *Silver tracer diffusion in oriented Ag/Cu interphase boundaries and correlation to the boundary structure.* Acta Mater., 44(1):327–334, 1996.
- [77] MONZEN, R., Y. TAKADA und K. KITA: *Misorientation dependence of diffusion of Bi in [0 0 1] symmetric tilt boundaries of Cu.* Journal of Materials Science Letters, 17(4):283–284, Februar 1998.
- [78] SURHOLT, T., D. A. MOLODOV und CHR. HERZIG: *Orientation dependence of Ge diffusion along symmetrical [111] tilt grain boundaries in Al.* Acta mater., 46(15):5345–5355, 1998.
- [79] KLUGKIST, P., A. N. ALESHIN, W. LOJKOWSKI, L. S. SHVINDLERMAN, W. GUST und E. J. MITTEMEIJER: *Diffusion of Zn along tilt grain boundaries in Al: pressure and orientation dependence.* Acta Materialia, 49(15):2941–2949, September 2001.
- [80] LECLAIRE, A. D.: *Grain boundary diffusion in metals.* Phil. Mag., 42:468–474, 1951.
- [81] PETERSON, N. L.: *Diffusion mechanisms in grain boundaries in metals.* In: KEDVES, F. J. und D. L. BEKE (Herausgeber): *Diffusion in Metals and Alloys*, Band 7 der Reihe *Diffusion and Defect Monograph Series*, Seiten 145–162. Trans Tech Publications, Schweiz, August 1983.
- [82] MISHIN, Y.: *Calculation of diffusion coefficients and correlation factors in grain-boundary diffusion.* Phil. Mag. A, 72(6):1589 – 1607, 1995.
- [83] SUTTON, A. P. und R. W. BALLUFFI: *Interfaces in Crystalline Materials.* Monographs on the Physics and Chemistry of Materials, 51. Clarendon Press, Juni 1995.

-
- [84] SØRENSEN, M. R., Y. MISHIN und A. F. VOTER: *Diffusion mechanisms in Cu grain boundaries*. Phys. Rev. B, 62:3658–3673, 2000.
- [85] HERZIG, CHR. und Y. MISHIN: *Diffusion in Condensed Matter*, Kapitel Grain Boundary Diffusion in Metals, Seiten 377–366. Springer Verlag, Berlin, 2005.
- [86] WAGNER, C. und W. SCHOTTKY: *Theorie der geordneten Mischphasen*. Z. Phys. Chem. B, 11:163, 1930.
- [87] WAGNER, C. und W. SCHOTTKY: *Theorie der geordneten Mischphasen II (Diffusionsvorgänge)*. Z. Phys. Chem., Bodenstein-Festband:177, 1931.
- [88] WAGNER, C.: *Theorie der geordneten Mischphasen III. Fehlordnungerscheinungen in polaren Verbindungen als Grundlage für Ionen- und Elektronenleitung*. Z. Phys. Chem. B, 22:181., 1933.
- [89] WERT, C. A.: *Diffusion Coefficient of C in α -Iron*. Phys. Rev., 79(4):601–605, 1950.
- [90] VINEYARD, G. H. *J. Phys. Chem. Solids*, 3:121, 1957.
- [91] HOWARD, R. E. und A. B. LIDIARD: *Matter transport in solids*. Rep. Prog. Phys., 27:161–240, 1964.
- [92] PHILIBERT, J.: *Atom movements – Diffusion and mass transport in solids*. Monographies de Physique. Les Éditions de Physique, 1991.
- [93] SCHMALZRIED, H.: *Chemical Kinetics of Solids*. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995.
- [94] LIDIARD, A. B. *Phil. Mag.*, 46:1218–1237, 1955.
- [95] ATKINSON, A. und R. I. TAYLOR: *The diffusion of ^{63}Ni along grain boundaries in nickel oxide*. Phil. Mag. A, 43(4):979 – 998, April 1981.
- [96] STUBICAN, V. S. und J. W. OSENBACH: *Influence of anisotropy and doping on grain boundary diffusion in oxide systems*. Solid State Ionics, 12:375–381, 1984.
- [97] ATKINSON, A. und R. I. TAYLOR: *Impurity diffusion in NiO grain boundaries*. J. Phys. Chem. Solids, 47(3):315–323, 1986.
- [98] KOWALSKI, K., E.-G. MOYA und J. NOWOTNY: *Grain boundary diffusion in CoO*. J. Phys. Chem. Solids, 57(2):153–163, 1996.
- [99] HORITA, T., N. SAKAI, T. KAWADA, H. YOKOKAWA und M. DOKIYA: *Grain-Boundary Diffusion of Strontium in (La,Ca)CrO₃ Perovskite-Type Oxide by SIMS*. J. Am. Ceram. Soc., 81(2):315–320, 1998.
- [100] PUIN, W., S. RODEWALD, R. RAMLAU, P. HEITJANS und J. MAIER: *Local and overall ionic conductivity in nanocrystalline CaF₂*. Solid State Ionics, 131:159–164, 2000.
- [101] FLEIG, J.: *Microelectrodes in solid state ionics*. Solid State Ionics, 161:279–289, 2003.

- [102] JAMNIK, J. und J. MAIER: *Defect chemistry and chemical transport involving interfaces*. Solid State Ionics, 119:191–198, 1999.
- [103] FREYHARDT, H., F. U. HILLEBRECHT, E. KISKER, H. KRONMÜLLER, M. LAMBECK, P. LUGER, H. NELKOWSKI, U. SCHERZ, W. SCHILLING, L. THOMAS, H.-G. WAGEMANN und R. WÖRDENWEBER: *Festkörper*, Band 6 der Reihe *Bergmann – Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik*. Walter de Gruyter, Berlin, 1992.
- [104] HASSON, G. C. und C. GOUX: *Interfacial energies of tilt boundaries in aluminium. Experimental and theoretical determination*. Scripta Metallurgica, 5(10):889–894, Oktober 1971.
- [105] BORISOV, V. T., V. M. GOLIKOV und G. V. SCHERBEDINSKIY: *Connections between diffusion coefficients and energies of grain boundaries*. Fiz. Met. Metalloved., 17(6):881–885, 1964.
- [106] GUPTA, D.: *Influence of solute Segregation on grain-boundary energy and self-diffusion*. Metall. Mater. Trans. A, 8(9):1431–1438, September 1977.
- [107] GUPTA, D.: *Diffusion, Solute Segregations and Interfacial Energies in Some Material: An Overview*. Interface Sci., 11:7–20, 2003.
- [108] DENK, I., J. CLAUS und J. MAIER: *Electrochemical investigations of SrTiO_3 boundaries*. J. Electrochem. Soc., 144(10):3526–3536, 1997.
- [109] MAIER, J.: *Defect chemistry and ion transport in nanostructured materials Part II. Aspects of nanoionics*. Solid State Ionics, 157(1-4):327–334, 2003.
- [110] MAIER, J.: *Ionic conduction in space charge regions*. Progr. Solid St. Chem., 23(3):171–263, 1995.
- [111] WOLF, D.: *Atomic-level geometry of crystalline interfaces*, Kapitel 1, Seiten 1–57. Chapman and Hall, 1992.
- [112] HULL, D. und D. J. BACON: *Introduction to Dislocations*, Band 37 der Reihe *International Series on Materials Science and Technology*. Butterworth – Heinemann, Oxford, 3. Auflage, 1997.
- [113] IKUHARA, Y. und P. PIROUZ: *High Resolution Transmission Electron Microscopy Studies of Metal/Ceramics Interfaces*. Microsc. Res. Tech., 40:206–241, 1998.
- [114] PIERCE, C. B.: *Effect of Hydrostatic Pressure on Ionic Conductivity in Doped Single Crystals of Sodium Chloride, Potassium Chloride, and Rubidium Chloride*. Phys. Rev., 123:744–754, 1961.
- [115] BEYELER, M. und D. LAZARUS: *Activation volume measurements*. Z. Naturforsch. A: Phys. Sci., 26(2):291–299, 1971.
- [116] YOON, D. N. und D. LAZARUS: *Pressure Dependence of Ionic Conductivity in KCl , NaCl , KBr , and NaBr* . Phys. Rev. B: Condens. Matter, 5(12):4935–4945, Juni 1972.

-
- [117] SAMARA, G. A.: *Pressure and temperature dependences of the ionic conductivities of cubic and orthorhombic lead fluoride (PbF_2)*. J. Phys. Chem. Solids, 40(7):509–522, 1979.
- [118] OBERSCHMIDT, J. und D. LAZARUS: *Ionic conductivity and activation volumes in the lead halides PbCl_2 , PbBr_2 , and PbI_2* . Phys. Rev. B: Condens. Matter, 21(12):5813–5822, Juni 1980.
- [119] DASH, P. C. und Y. V. G. S. MURTI: *The formation volume of defects in ionic crystals*. J. Phys. C: Solid State Phys., 15:2845–2850, Mai 1982.
- [120] BOLLMANN, W.: *Formation Volume of Schottky Defects (Vacancies) in Inorganic and Organic Compounds and the Defect Formation Mechanism of Melting*. Cryst. Res. Technol., 27(5):673 – 684, 2006.
- [121] VAROTSOS, P. A.: *The formation volume of Frenkel defect in silver halides*. J. Phys. Chem. Solids, 39(5):513–514, 1978.
- [122] JOST, W. und N. H. NEHLEP. *Z. Phys. Chem. B*, 34:348, 1936.
- [123] PETIT, J. und N. H. NACHTRIEB: *Self-Diffusion in Liquid Gallium*. J. Chem. Phys., 24(5):1027–1028, Mai 1956.
- [124] NACHTRIEB, N. H., H. A. RESING und S. A. RICE: *Effect of Pressure on Self-Diffusion in Lead*. J. Chem. Phys., 31(1):135–138, Juli 1959.
- [125] GIRIFALCO, L. A. und H. H. GRIMES: *Effect of Static Strains on Diffusion*. Physical Review, 121(4):982–991, Februar 1961.
- [126] AZIZ, M. J.: *Thermodynamics of diffusion under pressure and stress: Relation to point defect mechanisms*. Appl. Phys. Lett., 70(21):2810–2812, Mai 1997.
- [127] RADZIŁOWSKI, R. H. und J. T. KUMMER: *The Hydrostatic Pressure Dependence of the Ionic Conductivity of β -Aluminas*. J. Electrochem. Soc., 118(5):714–716, Mai 1971.
- [128] HOSHINO, H., H. YANAGIYA und M. SHIMOJI: *Effect of hydrostatic pressure on the electrical conductivity of Ag_3SBr and $\beta\text{-Ag}_3\text{SI}$* . J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 70:281–286, 1974.
- [129] KIM, K. S. und W.-K. PAIK: *Effects of temperature and pressure on conductance of solid electrolyte, rubidium silver iodide*. J. Chem. Eng. Data, 20(4):356–359, 1975.
- [130] PARK, E. T. und J.-H. PARK: *Pressure Effect on Ionic Conduction in Yttrium-Oxide-Doped Single Crystal Zirconium Oxide*. In: *Proceedings of the 3rd International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies*, Kyungju, Korea, 1998.
- [131] ANTONELLI, A. und J. BERNHOLC: *Pressure effects on self-diffusion in silicon*. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 40:10643–10646, November 1989.
- [132] COWERN, N. E. B., P. C. ZALM, P. VAN DER SLUIS, D. J. GRAVESTELJN und W. B. DE BOER: *Diffusion in strained $\text{Si}(\text{Ge})$* . Phys. Rev. Lett., 72(16):2585–2588, April 1994.

- [133] ZANGENBERG, N. R., J. FAGE-PEDERSEN, J. LUNDSGAARD HANSEN und A. NYLANDSTED LARSEN: *Boron and phosphorus diffusion in strained and relaxed Si and SiGe*. J. Appl. Phys., 94(6):3883–3890, September 2003.
- [134] MATTHEWS, J. W. und A. E. BLAKESLEE: *Defects in epitaxial multilayers I. Misfit dislocations*. J. Cryst. Growth, 27:118–125, Dezember 1974.
- [135] MATTHEWS, J. W., A. E. BLAKESLEE und S. MADER: *Use of misfit strain to remove dislocations from epitaxial thin films*. Thin Solid Films, 33(2):253–266, April 1976.
- [136] PEOPLE, R. und J. C. BEAN: *Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si strained-layer heterostructures*. Appl. Phys. Lett., 47(3):322–324, 1985.
- [137] NIX, W. D.: *Mechanical properties of thin films*. Metall. Mater. Trans. A, 20(11):2217–2245, November 1989.
- [138] LO, Y. H.: *New approach to grow pseudomorphic structures over the critical thickness*. Appl. Phys. Lett., 59(18):2311–2313, Oktober 1991.
- [139] FREUND, L. B. und W. D. NIX: *A critical thickness condition for a strained compliant substrate/epitaxial film system*. Appl. Phys. Lett., 69(2):173–175, Juli 1996.
- [140] ZEPEDA-RUIZ, L. A., D. MAROUDAS und W. H. WEINBERG: *Theoretical study of the energetics, strain fields, and semicoherent interface structures in layer-by-layer semiconductor heteroepitaxy*. J. Appl. Phys., 85(7):3677–3695, 1999.
- [141] ZHANG, T.-Y., S. LEE, L. J. GUIDO und C.-H. HSUEH: *Criteria for formation of interface dislocations in a finite thickness epilayer deposited on a substrate*. J. Appl. Phys., 85(11):7579–7586, 1999.
- [142] JESSER, W. A., J. H. VAN DER MERWE und P. M. STOOP: *Misfit accommodation by compliant substrates*. J. Appl. Phys., 85(4):2129–2139, Februar 1999.
- [143] HUANG, F. Y.: *Effect of strain transfer on critical thickness for epitaxial layers grown on compliant substrate*. Appl. Phys. Lett., 76(21):3046–3048, Mai 2000.
- [144] ZUBIA, D., S. D. HERSEE und T. KHRAISHI: *Strain partitioning in coherent compliant heterostructures*. Appl. Phys. Lett., 80(5):740–742, Februar 2002.
- [145] MURAKAMI, M.: *Thermal strain in lead thin films VI: Effects of oxygen doping*. Thin Solid Films, 69(2):253–267, Juni 1980.
- [146] FISCHER, A.: *Analysis of stress distribution in semiconductor substrates with film edges*. Crystal Research and Technology, 18(11):1415–1422, 1983.

-
- [147] LURYI, S. und E. SUHIR: *New approach to the high quality epitaxial growth of lattice-mismatched materials*. Appl. Phys. Lett., 49(3):140–142, Juli 1986.
- [148] STOICA, T. und L. VESCAN: *Misfit dislocations in finite lateral size $Si_{1-x}Ge_x$ films grown by selective epitaxy*. Journal of Crystal Growth, 131(1-2):32–40, 1993.
- [149] FISCHER, A., H. KIIHNE, B. ROOS und H. RICHTER: *Elastic strain relaxation in patterned*. Semicond. Sci. Technol., 9:2195–2198, 1994.
- [150] THORNTON, J A: *High Rate Thick Film Growth*. Annu. Rev. Mater. Sci., 7:239–260, August 1977.
- [151] MESSIER, R., A. P. GIRI und R. A. ROY: *Revised structure zone model for thin film physical structure*. J. Vac. Sci. Technol. A, 2(2):500–503, 1984.
- [152] MESSIER, R. und J. E. YEHODA: *Geometry of thin-film morphology*. J. Appl. Phys., 58(10):3739–3746, November 1985.
- [153] SHERBY, O. D., J. L. ROBBINS und A. GOLDBERG: *Calculation of Activation Volumes for Self-Diffusion and Creep at High Temperature*. J. Appl. Phys., 41:3961, 1970.
- [154] GILDER, H. M. und L. C. CHHABILDAS: *Temperature-Dependent Activation Volumes in Zinc*. Phys. Rev. Lett., 26(17):1027 – 1030, April 1971.
- [155] OTT, A.: *Effect of hydrostatic pressure on the diffusion of silver in indium*. Physica Status Solidi B, 43(1):213–219, 1971.
- [156] ROBERTS, J. T. A.: *Nature of the activation volume-stress dependence in the high temperature plasticity of uranium dioxide*. J. Nucl. Mater., 38(1):35–41, 1971.
- [157] MATTHEWS, J.W.: *Dislocation in Solids*. North Holland, Amsterdam, 1979.
- [158] ARCHER, J. A. und A. V. CHADWICK: *An investigation of dislocation pipe diffusion in sodium chloride crystals*. Crystal Lattice Defects and Amorphous Materials, 15(1-4):257–262, 1987.
- [159] RHODES, W. H. und W. D. KINGERY: *Dislocation dependence of cationic diffusion in $SrTiO_3$* . J. Am. Ceram. Soc., 49(10):521–526, 1966.
- [160] NAKAGAWA, T., A. NAKAMURA, I. SAKAGUCHI, N. SHIBATA, K. P. D. LAGERLOEF, T. YAMAMOTO, H. HANEDA und Y. IKUHARA: *Oxygen pipe diffusion in sapphire basal dislocation*. J. Ceram. Soc. Jpn., 114:1013–1017, 2006.
- [161] MARUYAMA, M.: *Diffusion of Zinc into GaAs*. Jpn. J. Appl. Phys., 7(5):476–484, 1968.
- [162] CHRISLEY, D.B. und G.K. HUBLER: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley-Interscience, New York, 1994.

- [163] SMITH, H. M. und A. F. TURNER. *Appl. Opt.*, 4:147, 1965.
- [164] DIJKKAMP, D., T. VENKATESAN, X. D. WU, S. A. SHAREEN, N. JISWARI, Y. H. MIN-LEE, W. L. MCLEAN und M. CROFT: *Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material*. *Appl. Phys. Lett*, 51(8):619–621, August 1987.
- [165] ALUNOVIC, M., E. W. KREUTZ, M. ADEN A. VOSS und H. SUNG: *Description of Transfer and Deposition during PLD of Thin Ceramic Films*. *ISIJ Int.*, 34(6):507–515, 1994.
- [166] VOEVODIN, A. A., J. G. JONES und J. S. ZABINSKI: *Characterization of ZrO₂/Y₂O₃ laser ablation plasma in vacuum, oxygen and argon environments*. *J. Appl. Phys.*, 88(2):1088–1096, Juli 2000.
- [167] SAENGER, K. L.: *On the origin of spatial nonuniformities in the composition of pulsed-laser-deposited films*. *J. Appl. Phys.*, 70:5629–5635, November 1991.
- [168] ZEL'DOVICH, YA. B. und YU. P. RAIZER: *Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Band 1. Academic Press, New York, 1966.
- [169] GEOHEGAN, DAVID B.: *Fast intensified-CCD photography of YBa₂Cu₃O_{7-x} laser ablation in vacuum and ambient oxygen*. *Appl. Phys. Lett.*, 60:2732–2734, 1992.
- [170] KIM, H. S. und H. S. KWOK: *Correlation between target-substrate distance and oxygen pressure in pulsed laser deposition of YBa₂Cu₃O₇*. *Appl. Phys. Lett.*, 61:2234–2236, 1992.
- [171] GREENE, J. E.: *Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices*, Band E 234 der Reihe NATO/ASI, Seite 39. Kluwer Academic Publishers, Niederlande, 1993.
- [172] LUBBEN, D., S. A. BARNETT, K. SUZUKI, S. GORBATKIN und J. E. GREENE: *Laser-induced plasmas for primary ion deposition of epitaxial Ge and Si films*. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 3(4):968–974, Juli 1985.
- [173] ROAS, B., L. SCHULTZ und G. ENDRES: *Epitaxial growth of YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films by a laser evaporation process*. *Appl. Phys. Lett.*, 53:1557–1559, Oktober 1988.
- [174] GOLOVASHKIN, A.I., E.V. EKIMOV, S.I. KRASNOSVOBODTSEV und E.V. PECHEN: *Single-crystal Y(Eu,Ho)Ba₂Cu₃O₇ films*. *Physica C*, 153-155(3):1455–1456, Juni 1988.
- [175] KOOLS, J. C. S., C. J. C. M. NILLESEN, S. H. BRONGERSMA, E. VAN DE REIT und J. DIELEMAN: *Laser ablation deposition of TiN films*. *J. Vac. Sci. and Technol. A*, 10(4):1809–1814, Juli 1992.
- [176] VENKATESAN, T., X. D. WU, R. MUENCHHAUSEN und A. PIQUE. *Mater. Res. Soc. Bull.*, XVII:54, 1992.

-
- [177] PECHEN, E. V., A. V. VARLASHKIN, S. I. KRASNOSVOBODTSEV, B. BRUNNER und K. F. RENK: *Pulsed-laser deposition of smooth high-Tc superconducting films using a synchronous velocity filter*. Appl. Phys. Lett., 66(17):2292–2294., 1995.
- [178] YOSHITAKE, T., G. SHIRAISHI und K. NAGAYAMA: *Droplet-free thin films prepared by pulsed laser deposition using a vane velocity filter*. Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 41(2A):836–837, 2002.
- [179] HOLZAPFEL, B., B. ROAS, L. SCHULTZ, P. BAUER und G. SAEMANN-ISCHENKO: *Off-axis laser deposition of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films*. Appl. Phys. Lett., 61(26):3178–3180, Dezember 1992.
- [180] HINO, T., S. MUSTOFA, M. NISHIDA und T. ARAKI: *Reduction of droplet of tantalum oxide using double slit in pulsed laser deposition*. Vacuum, 70(1):47–52, Februar 2003.
- [181] TSELEV, A., A. GORBUNOV und W. POMPE: *Cross-beam pulsed laser deposition: General characteristic*. Rev. Sci. Instr., 72(6):2665–2672, Juni 2001.
- [182] GORBUNOV, A. A., A. E. TSELEV, D. ELEFANT, H. GEISLER, G. HENNINGER, A. MENSCH, D. C. MEYER, B. WOLF, P. PAUFLER, W. POMPE, C. M. SCHNEIDER und H. WORCH: *Thin film mixtures synthesized by cross-beam PLD*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 69:463–466, 1999.
- [183] SONG, W. D., M. H. HONG, T. OSIPOWICZ, D. Y. DAI, S. I. PANG, Y. Z. PENG, J. F. CHONG, C. W. AN, Y. F. LIEW und T. C. CHONG: *Laser synthesis of new materials*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 79:1349–1352, 2004.
- [184] GORBUNOFF, A.: *The cross-beam pulsed laser deposition*. In: OKADA, T., C. B. ARNOLD, M. MEUNIER, A. S. HOLMES, D. B. GEOHEGAN, F. TRAGER und J. J. DUBOWSKI (Herausgeber): *Photon Processing in Microelectronics and Photonics V*, Band 6106, Seite 61060U. SPIE, März 2006.
- [185] GORBUNOV, A., A. A. LEVIN, D. C. MEYER, L. BISCHOFF, D. ECKERT, B. KÖHLER, M. MERTIG, T. WEISSBACH, E. WIESER und W. POMPE: *Correlation of structural and physical properties of metastable Fe-Cr phases*. Cryst. Res. Technol., 40(1-2):106–113, 2005.
- [186] MORI, M., T. ABE, H. ITOH, O. YAMAMOTO, Y. TAKEDA und T. KAWAHARA: *Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 74(3-4):157–164, 1994.
- [187] NATALI-SORA, I., C. SCHMID und C.M. MARI: *Electrical conductivity of cubic-YSZ/ Al_2O_3 composites at high temperatures*. In: POULSEN, F.W., N. BONANOS, S. LINDEROTH, M. MORGENSEN und B. ZACHAU-CHRISTIANSEN (Herausgeber): *High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals*, Proceedings of the Risø International Symposium on Materials Science, Seite 369. Risø National Laboratory, Roskilde, 1996.

- [188] FUKUYA, M., K. HIROTA, O. YAMAGUCHI, H. KUME, S. INAMURA, H. MIYAMOTO, N. SHIOKAWA und R. SHIKATA: *Sintering and characterization of yttria-stabilized cubic zirconia with alumina derived from solid solution*. Materials Research Bulletin, 29(6):619–628, 1994.
- [189] JIANG, S. und J. B. WAGNER: *A theoretical model for composite electrolytes – II. Percolation model for ionic conductivity enhancement*. J. Phys. Chem. Solids, 56(8):1113–1124, August 1995.
- [190] ULRICH, M., A. BUNDE, S. INDRIS und P. HEITJANS: *Li ion transport and interface percolation in nano- and microcrystalline composites*. Phys. Chem. Chem. Phys., 6(13):3680–3683, Juli 2004.
- [191] ALBINET, G., J. M. DEBIERRE, P. KNAUTH, C. LAMBERT und L. RAYMOND: *Enhanced conductivity in ionic conductor-insulator composites: numerical models in two and three dimensions*. Eur. Phys. J. B, 22(4):421–427, 2001.
- [192] ISHIMATA, N., T. MIYATA, J. MINATO, F. MARUMO und S. IWAI: *A structural investigation of α -Al₂O₃ at 2170 K*. Acta Crystallogr. B: Struct. Sci, 36:228–230, 1980.
- [193] SCHUSTER, G., G. QUERNER und S. HOER: *Dependence of the lattice constants of stabilized zirconium dioxide on the calcium oxide content*. Zentralinst. Kernforsch. (ZfK), Rossendorf Dresden [Ber.], ZfK-599:3–4., 1986.
- [194] MORINGA, M. und J.B. COHEN: *X-ray diffraction study of Zr(Ca,Y)O_{2-x} I. The average structure*. Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr., 35:789–795, 1979.
- [195] RABENAU, A. Z. Anorg. Allg. Chem., 288:221, 1956.
- [196] JOHANSEN, H. A. und J. G. CLEARY: *High-Temperature Electrical Conductivity in the Systems CaO-ZrO₂ and CaO-HfO₂*. J. Electrochem. Soc., 111(1):100–103, 1964.
- [197] KINGERY, W. D., J. PAPPIS, M. E. DOTY und D. C. HILL: *Oxygen ion mobility in cubic Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}*. J. Am. Ceram. Soc., 42:393–398, 1959.
- [198] GONG, J., Y. LI, Z. TANG, Y. XIE und Z. ZHANG: *Temperature-dependence of the lattice conductivity of mixed calcia/yttria-stabilized zirconia*. Mater. Chem. Phys., 76:212–216, 2002.
- [199] LI, Y., J. GONG, Y. XIE und Y. CHEN: *Analysis of non-linear Arrhenius behavior of ionic conduction in cubic zirconia stabilized with yttria and calcia*. J. Mater. Sci. Lett., 21:157–159, 2002.
- [200] PYUN, S. I. und Y. E. IHM: *Electrical conduction of partially stabilized zirconia Zr_{0.94}Ca_{0.06}O_{1.94} as a function of temperature and oxygen partial pressure*. J. Mater. Sci., 17(9):2577–2584, September 1982.

- [201] SHUKLA, A. K., V. SHARMA, A. DHAS und K.C. PATIL: *Oxide-ion conductivity of calcia- and yttria-stabilized zirconias prepared by a rapid-combustion route*. Mater. Sci. Eng. B, 40:153–157, 1996.
- [202] PATON, M.G. und E. N. MASLEN: *A Refinement of the Crystal Structure of Yttria*. Acta Crystallogr., 19:307–310, 1965.
- [203] O’CONNER, H. und T.M. VALENTINE: *A Neutron Diffraction Study of the Crystal Structure of the C-form of Yttrium Sesquioxide*. Acta Crystallogr. B: Struct. Sci, 25:2140–2144, 1969.
- [204] ISHIBASHI, H., K. SHIMOMOTO und K. NAKAHIGASHI: *Electron density distribution and chemical bonding of Ln_2O_3 ($Ln=Y, Tm, Yb$) from powder x-ray diffraction data by maximum-entropy method*. J. Phys. Chem. Solids, 55:809–814, 1994.
- [205] BAUKAL, W. und R. SCHEIDEGGER: *Lattice constants of the cubic solid solutions ZrO_2 -CaO and ZrO_2 - Y_2O_3* . Ber. Dtsch. Keram. Ges., 45(12):610–616, 1968.
- [206] YASHIMA, M., S. SAKASI, M. KAKIHANA, Y. YAMAGUCHI, H. ARASHI und M. YOSHIMURA: *Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in ZrO_2 - $YO_{1.5}$ solid solutions*. Acta Crystallogr. B: Struct. Sci, 50:663–672, 1994.
- [207] HORIUCHI, H., A. J. SCHULTZ, P. C. W. LEUNG und J. M. WILLIAMS: *Time-of-flight neutron diffraction study of a single crystal of yttria-stabilized zirconia, $Zr(Y)O_{1.862}$, at high temperature and in an applied electrical field*. Acta Crystallogr. B: Struct. Sci, 40:367–372, 1984.
- [208] INGEL, R. P. und D. LEWIS III: *Lattice Parameters and Density for Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2* . J. Am. Ceram. Soc., 69(4):325–332, 1986.
- [209] HOWARD, C. J., R. J. HILL und B. E. REICHERT: *Acta Cryst. Structures of ZrO_2 polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction*. Acta Crystallogr. B: Struct. Sci, 44:116–120, 1988.
- [210] ARGYRIOU, D. N. und C. J. HOWARD: *Re-investigation of Yttria-Tetragonal Zirconia Polycrystal (Y-TZP) by Neutron Powder Diffraction - a Cautionary Tale*. J. Appl. Cryst., 28:206–208, 1995.
- [211] INFORTUNA, A., A. S. HARVEY und L. J. GAUCKLER: *Microstructures of CGO and YSZ thin films by pulsed laser deposition*. Adv. Funct. Mater., 18(1):127–135, 2008.
- [212] JOHNSON, M. T., H. SCHMALZRIED und C. B. CARTER: *The effect of an applied electric field on a heterogeneous solid-state reaction*. Solid State Ionics, 101(2):1327–1333, November 1997.
- [213] CHO, K. G., D. KUMAR, P. H. HOLLOWAY und RAJIV K. SINGH: *Luminescence behavior of pulsed laser deposited $Eu:Y_2O_3$ thin film phosphors on sapphire substrates*. Appl. Phys. Lett., 73(21):3058–3060, 1998.

- [214] LECOEUR, PH., M.B. KORZENSKI AAND A. AMBROSINI, B. MERCEY AAND P. CAMY und J.L. DOUALAN: *Growth of Er:Y₂O₃ thin films by pulsed laser ablation from metallic targets*. Appl. Surf. Sci., 186:403–407, 2002.
- [215] BÄR, S., G. HUBER, J. GONZALO, A. PEREA, A. CLIMENT und F. PASZTI: *Europium-doped sesquioxide thin films grown on sapphire by PLD*. Mater. Sci. Eng. B, 105:30–33, 2003.
- [216] BURMESTER, P.B.W., T. ISHII, G. HUBER, M. KURFISS und M. SCHILLING: *Characterization of crystalline europium doped α -Y₂O₃ PLD-films grown on α -Al₂O₃*. Mater. Sci. Eng. B, 105:25–29, 2003.
- [217] BÄR, S., G. HUBER, J. GONZALO, A. PEREA und M. MUNZ: *Pulsed laser deposition of Eu:Y₂O₃ thin films on (0001) α -Al₂O₃*. Appl Phys A: Mater Sci Process, 80:209–216, 2005.
- [218] BURMESTER, P.B.W., G. HUBER, M. KURFISS und M. SCHILLING: *Crystalline growth of cubic (Eu, Nd):Y₂O₃ thin films on α -Al₂O₃ by pulsed laser deposition*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 80(3):627–630, 2005.
- [219] BAE, J. S., S. B. KIM, J. H. JEONG, J.-C. PARK, D.-K. KIM, S.-H. BYEON und S.-S. YI: *Photoluminescence characteristics of Li-doped Y₂O₃:Eu³⁺ thin film phosphors*. Thin Solid Films, 471:224–229, 2005.
- [220] HEFFELFINGER, J. R. und C. B. CARTER: *The effect of surface structure on the growth of ceramic thin films*. Phil. Mag. Lett., 76(3):223–232, 1997.
- [221] KORZENSKI, M. B., PH. LECOEUR, B. MERCEY, D. CHIPPAUX und B. RAVEAU: *PLD-Grown Y₂O₃ Thin Films from Y Metal: An Advantageous Alternative to Films Deposited from Yttria*. Chem. Mater., 12(10):3139–3150, 2000.
- [222] WELLER, M., R. HERZOG, M. KILO, G. BORCHARDT, S. WEBER und S. SCHERRER: *Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments*. Solid State Ionics, 175(1-4):409–413, November 2004.
- [223] IKEDA, S., O. SAKURAI, K. UEMATSU, N. MIZUTANI und M. KATO: *Electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia single crystals*. J. Mater. Sci., 20(12):4593–4600, Dezember 1985.
- [224] VLADIKOVA, D., J. A. KILNER, S. J. SKINNER, G. RAIKOVA und Z. STOYNOV: *Differential impedance analysis of single crystal and polycrystalline yttria stabilized zirconia*. Electrochim. Acta, 51:1611–1621, 2006.
- [225] FILAL, M., C. PETOT, M. MOKCHAH, C. CHATEAU und J. L. CARPENTIER: *Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the 'composite effect'*. Solid State Ionics, 80:27–35, 1995.
- [226] BOMMER, HEINRICH: *Lattice constants of the C form of the rare earth oxides*. Z. anorg. allgem. Chem., 241:273–80, 1939.

- [227] TEMPLETON, D. H. und C. H. DAUBEN: *Lattice parameters of some rare earth compounds and a set of crystal radii*. J. Am. Chem. Soc., 76:5237–5239, 1954.
- [228] KOFSTEDT, P.: *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*. Wiley-Interscience, 1972.
- [229] ABELARD, P. und J. F. BAUMARD: *Study of the dc and ac electrical properties of an yttria-stabilized zirconia single crystal $[(\text{ZrO}_2)_{0.88}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.12}]$* . Phys. Rev. B: Condens. Matter, 26(2):1005–1017, Juli 1982.
- [230] LANAGAN, M. T., J. K. YAMAMOTO, A. BHALLA und S. G. SANKAR: *The dielectric properties of yttria-stabilized zirconia*. Materials Letters, 7(12):437–440, 1989.
- [231] CHEN, Y. und J. R. SELLAR: *Systematic study of dielectric and conductivity relaxations in yttria-stabilized zirconia alloys at lower temperatures*. Solid State Ionics, 86-88:207–211, 1996.
- [232] HENDRIKS, M. G. H. M., J. E. TEN ELSHOF, H. J. M. BOUWMEESTER und H. VERWEIJ: *The electrochemical double-layer capacitance of yttria-stabilized zirconia*. Solid State Ionics, 146(3-4):211–217, Februar 2002.
- [233] HENDRIKS, M. G. H. M., J. E. TEN ELSHOF, H. J. M. BOUWMEESTER und H. VERWEIJ: *The defect structure of the double layer in yttria-stabilized zirconia*. Solid State Ionics, 154-155:467–472, Dezember 2002.
- [234] KNAUTH, P.: *Ionic and electronic conduction in nanostructured solids: Concepts and concerns, consensus and controversies*. Solid State Ionics, 177(26-32):2495–2502, Oktober 2006.
- [235] SHANNON, R. D. und C. T. PREWITT: *Effective ionic radii in oxides and fluorides*. Acta Crystallogr. B: Struct. Sci, 25:925–946, 1969.
- [236] SHANNON, R. D. und C. T. PREWITT: *Revised values of effective ionic radii*. Acta Crystallogr. B: Struct. Sci, 26:1046–1048, 1970.
- [237] SHANNON, R. D.: *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr., 32:751–767, 1976.
- [238] LIDE, DAVID R. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.
- [239] HASE, W.: *Neutronographische Bestimmung der Kristallstrukturparameter von Dy_2O_3 , Tm_2O_3 und $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$* . Physica Status Solidi, 3(12):K446–K449, 1963.
- [240] GELLER, S., P. ROMO und J. P. REMEIK. Z. Kristallogr., 124:136–142, 1967.
- [241] SINGH, S., J. C. DAVENPORT und N. D. MILLS: *Thermal Expansion of Erbium, Thulium, and Ytterbium Sesquioxides*. J. Am. Ceram. Soc., 53(3):169–169, März 1970.

- [242] HANIC, F., G. KHAB, A. URUSOVSKAYA und K. BAGDASAROV: *Real structure of undoped Y_2O_3 single crystals*. Acta Crystallogr. B: Struct. Sci, 40:76–82, 1984.
- [243] MALINOWSKII, YU. A. und O. S. BONDAREVA. *Kristallogr.*, 36:1558–1560, 1991.
- [244] SCHICHTEL, N., C. KORTE, D. HESSE und N. ZHAKAROV: *Präparation von YSZ/ Sc_2O_3 und YSZ/ Gd_2O_3 -Multischichtsystemen und erste strukturelle Untersuchungen*. unpubliziert, Februar 2008.
- [245] SCHICHTEL, N., C. KORTE, D. HESSE und N. ZHAKAROV: *Erste experimentelle Studien zur ionischen Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie in YSZ/ Lu_2O_3 -Multischichtsystemen*. unpubliziert, September 2007.
- [246] HESSE, D.: *Hinweise zur Interpretation einer (S)TEM-Aufnahme*. persönliche Mitteilung, März 2008.
- [247] KILO, M., G. BORCHARDT, S. WEBER, S. SCHERRER, K. TINSCHERT, B. LESAGE und O. KAÏTASOV: *Cation Diffusion in Calcia Stabilized Zirconia (CSZ)*. Radiat. Eff. Defects Solids, 151:29–33, 1999.
- [248] KILO, M., G. BORCHARDT, B. LESAGE, O. KAÏTASOV, S. WEBER und S. SCHERRER: *Cation transport in yttria stabilized cubic zirconia: ^{96}Zr tracer diffusion in $(Zr_xY_{1-x})O_{2-x/2}$ single crystals with $0.15 \leq x \leq 0.48$* . J. Eur. Ceram. Soc., 20(12):2069–2077, 2000.
- [249] KILO, M., M. A. TAYLOR, C. ARGIRUSIS, G. BORCHARDT, S. WEBER, H. SCHERRER und R. A. JACKSON: *Lanthanide transport in stabilized zirconias: Interrelation between ionic radius and diffusion coefficient*. J. Chem. Phys., 121(11):5482–5487, September 2004.
- [250] SCHMALZRIED, H.: *On electric field induced processes in ionic compounds*. Han'guk Keramik Hakhoechi, 38(6):499–505, 2001.
- [251] MACKENZIE, K. J. D., R. K. BANERJEE und M. R. KASAAI: *Effect of electric fields on solid-state reactions between oxides – Part 1 Reaction between calcium and aluminium oxides*. J. Mater. Sci., 14(2):333–338, Februar 1979.
- [252] MACKENZIE, K. J. D. und R. K. BANERJEE: *Effect of electric fields on solid-state reactions between oxides – Part 2 Interdiffusion studies in polycrystalline calcium and aluminium oxide pellets*. J. Mater. Sci., 14(2):339–344, Februar 1979.
- [253] MACKENZIE, K. J. D. und M. J. RYAN: *Effect of electric fields on solid-state reactions between oxides – Part 3 Interdiffusion in polycrystalline magnesium and aluminium oxide pellets*. J. Mater. Sci., 16(3):579–588, März 1981.
- [254] NEIMAN, A. Y., A. O. KRYLOV und V. A. KUZNETSOV: *Effect of an electric field on the solid-phase reactions between oxides*. Russ. J. Phys. Chem., 59(9):1406–1407, 1985.

-
- [255] JOHNSON, M. T., S. R. GILLISS und C. B. CARTER: *Electric-field effects on reactions between oxides*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 481:303–308, 1998.
- [256] JOHNSON, M. T., C. B. CARTER und H. SCHMALZRIED: *Behavior of MgFe_2O_4 films on MgO in an electric field*. J. Am. Ceram. Soc., 83(7):1768–1772, Juli 2000.
- [257] KORTE, C., N. RAVISHANKAR, C.B. CARTER und H. SCHMALZRIED: *Kinetics of spinel formation in an external applied field*. Solid State Ionics, 148:111, 2002.
- [258] KORTE, C., N. D. ZAKHAROV und D. HESSE: *Electric field driven solid state reactions – microscopic investigations of moving phase boundaries in the system $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$* . Phys. Chem. Chem. Phys., 5:5530–5535, November 2003.
- [259] KORTE, C., B. FRANZ und D. HESSE: *Electric field driven solid state reactions – Reaction kinetics and the influence of grain boundaries on the interface morphology in the system $\text{MgO}/\text{MgIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$* . Phys. Chem. Chem. Phys., 7:413–420, 2005.
- [260] FARRER, J. K. und C. B. CARTER: *Texture in solid-state reactions*. J. Mater. Sci., 41:5169–5184, 2006.
- [261] FRANZ, B. und C. KORTE: *Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf eine heterogene Festkörperreaktion mit drei simultan entstehenden Produktphasen – Experimentelle Studien am System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{YAP}/\text{YAM}/\text{Y}_2\text{O}_3$* . unpubliziert, Februar 2008.
- [262] SCHMALZRIED, H.: *Grundsätzliche Überlegungen zur Spinellbildung in Zunderschichten*. Werkst. Korros., 5:371–382, 1971.
- [263] WAGNER, C.: *Über den Mechanismus von doppelten Umsetzungen durch Reaktion im festen Zustand*. Z. Anorg. Allg. Chemie, 236(1):320–338, 1938.
- [264] JANEK, J. und H. SCHMALZRIED: *Chemical kinetics of phase boundaries in solids*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 102(2):127–143, Februar 1998.
- [265] HESSE, D., R. SCHOLZ, S. SENZ, H. SIEBER, P. WERNER und J. HEYDENREICH: *The structure of spinel/oxide reaction fronts during spinel-forming solid state reactions*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 357:325–330, 1995.
- [266] SIEBER, H., D. HESSE und P. WERNER: *Misfit accommodation mechanism at moving reaction fronts during topotaxial spinel-forming thin-film solid-state reactions: a high-resolution transmission electron microscopy study of five spinels of different misfits*. Phil. Mag. A, 75(4):889–908, 1997.
- [267] SIEBER, H., ST. SENZ und D. HESSE: *Crystallographic orientation and morphology of epitaxial In_2O_3 thin films grown on MgO (100) single crystal substrates*. Thin Solid Films, 303:216–221, 1997.

- [268] SIEBER, H., P. WERNER und D. HESSE: *The atomic structure of the reaction fronts as a function of the kinetic regime of a spinel-forming solid-state reaction*. Phil. Mag. A, 75(4):909–924, 1997.
- [269] JOHNSON, M. T., S. R. GILLISS und C. B. CARTER: *Use of Pt markers in the study of solid-state reactions in the presence of an electric field*. Microscopy and Microanalysis, 4(2):58–163, 1998.
- [270] POKROVSKII, B. I., A.K. GAPEEV, K.V. POKHOLOV, L.N. KOMISSAROVA, I.V. IGONINA und A.M. BABESHKIN. *Kristallografiya*, 17:793–798, 1972.
- [271] KIMIZUKA, N. und T. MOHRI: *Structural Classification of $RAO_3(MO)_n$ Compounds ($R = Sc, In, Y$, or Lanthanides; $A = Fe(M), Ga, Cr$, or Al ; $M = Divalent\ Cation$; $n = 1-11$)*. J. Solid State Chem., 78(1):98, 1989.
- [272] NAVROTSKY, A. und O. J. KLEPPA: *Thermodynamics of Formation of Simple Spinel*s. J. Inorg. Nucl. Chem., 30:479–498, 1968.
- [273] DUCLOT, M. J.: *Méthodes Dilatométriques appliquées à l'étude du transport électrique dans les cristaux ioniques*. Thesis, L'Université Scientifique et Médicale et à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1977.
- [274] DUCLOT, M. und C. DEPORTES: *Influence des impuretés sur la conductivité cationique dans l'oxyde de magnésium monocristallin*. J. Solid State Chem., 31(3):377–385, März 1980.
- [275] SEMPOLINSKI, D. R. und W. D. KINGERY: *Ionic Conductivity and Magnesium Vacancy Mobility in Magnesium Oxide*. J. Am. Ceram. Soc., 63:664–669, 1980.
- [276] SEMPOLINSKI, D. R., W. D. KINGERY und H. L. TULLER: *Electronic Conductivity of Single Crystalline Magnesium Oxide*. J. Am. Ceram. Soc., 63:669–675, 1980.
- [277] SCHMALZRIED, H.: *Solid State Reactions*. Verlag Chemie, Weinheim, 1981.
- [278] MAREZIO, M.: *Refinement of the Crystal Structure of In_2O_3 at two Wavelengths*. Acta Crystallogr., 20:723–728, 1966.
- [279] BARTOS, A., K. P. LIEB, M. UHRMACHER und D. WIARDA: *Refinement of atomic positions in bixbyite oxides using perturbed angular correlation spectroscopy*. Acta Crystallogr. B: Struct. Sci, 49(2):165–169, April 1993.
- [280] LAQUA, W. und B. REUTER: *Zur Kinetik der Spinellbildung von β - Ga_2O_3 mit zweiwertigen Oxiden. I. Die Festkörperreaktion von β - Ga_2O_3 mit NiO* . J. Solid State Chem., 9(1):24–36, Januar 1974.
- [281] KOTULA, P. und C. B. C. CARTER: *Kinetics of Thin-Film Reactions of Nickel Oxide with Alumina: I, (0001) and 1120 Reaction Couples*. J. Am. Ceram. Soc., 81(11):2869–2876, 1998.

- [282] WATSON, E. B. und J. D. PRICE: *Kinetics of the reaction $MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4$ and Al-Mg interdiffusion in spinel at 1200 to 2000 °C and 1.0 to 4.0 GPa.* Geochim. Cosmochim. Acta, 66(12):2123–2138, Juni 2002.
- [283] LINDNER, R. *Z. Naturforsch.*, 10a:1027, 1955.
- [284] SCHMALZRIED, H.: *Chemical kinetics at solid-solid interfaces.* Pure Appl. Chem., 72(11):2137–2147, 2000.
- [285] HESSE, D.: *The submicroscopic structure of reaction fronts in solid-solid reactions and its correlation with reaction mechanism and kinetics.* Solid State Ionics, 95(1-2):1–15, Februar 1997.
- [286] HESSE, D.: *Struktur und Funktion von Reaktionsfronten bei topotaktischen Festkörperreaktionen.* Nova Acta Leopoldina NF, 83(317):89–126, 2000.
- [287] MARTIN, M., P. TIGELMANN, S. SCHIMSCHAL-THÖLKE und G. SCHULZ: *Solid state reactions and morphology.* Solid State Ionics, 75:219–228, Januar 1995.

Literaturverzeichnis

Danksagung

Die Arbeiten zu der vorliegenden Habilitationsschrift wurden zwischen 2000 und 2008 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Ich danke Herrn Prof. Dr. Jürgen Janek herzlich für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe selbständig arbeiten zu können und für die intensive Diskussion dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dietrich Hesse möchte ich für die vielen transmissionsmikroskopischen Untersuchungen und für die vielen diese Arbeit begleitende Gespräche danken, die zur Interpretation der elektronenmikroskopischen Aufnahmen und der Elektronenbeugungen beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Hermann Schmalzried und Herrn Prof. C. Barry Carter möchte ich für die Anregungen danken, mich mit dem Themenkomplex heterogene Festkörperreaktionen in externen elektrischen Feldern zu beschäftigen, die über die beobachteten Grenzflächenmorphologien indirekt zu der Fragestellung dieser Arbeit geführt haben.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dipl.-Chem. Bernhard Franz, Herrn Dipl.-Chem. Andreas Peters und Frau Dipl.-Chem. Nicole Schichtel für die Durchführung vieler experimenteller Studien.

Den Mitarbeitern der Werkstätten des Physikalisch-Chemischen Instituts — allen voran Herrn Harry Heidt, Herrn Harald Weigand und Herrn Kurt Bürger — möchte ich herzlich danken für Ihre technische Unterstützung bei der Konstruktion der für die Probenpräparation wichtigen Apparatur zur gepulsten Laserdeposition.

Schließlich bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung der Untersuchungen zum Thema *Festkörperreaktionen in externen elektrischen Feldern* im Rahmen der Sachbeihilfen Ko1859/2-1 und Ko1859/2-2 zu Dank verpflichtet. Dem Land Hessen möchte ich für die Finanzierung der Arbeiten zum Thema "Ionenleitung in Multischichtsystemen" danken.

Danksagung

**Der Lebenslauf wurde aus der elektronischen
Version der Arbeit entfernt.**

**The curriculum vitae was removed from the
electronic version of the paper.**